

IR-Laserphotochemie von Borverbindungen

Rolf Rinck

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554614_0042

IR-Laserphotochemie von Borverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Rolf Rinck

aus

München

1976

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. H. Nöth
2. Priv.Do. Dr. K. L. Kompa

Tag der mündlichen Prüfung 21.12.1976



Si quid novisti rectius istis,
Candidus imperti; si non utere mecum

Horaz

(Wenn du was Besseres weißt als dies hier,
Teil es mir redlich mit, wenn nicht,
So benutze wie ich dies.)

Karin und
meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für anorganische Chemie unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. H. Nöth

und mit Hilfe und Unterstützung von

Herrn Priv.Doiz. Dr. K. L. Kompa

durchgeführt.

Ihnen danke ich herzlich für ihren freundschaftlichen Rat und die wohlwollende Förderung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Ferner möchte ich Herrn Dipl.-Phys. F. Bachmann für seine stete Hilfe und Diskussionsbereitschaft in allen anliegenden Fragen danken. Dem gesamten Arbeitskreis und den Mitgliedern des Max Planck Instituts für Laserforschung gilt mein Dank für ihre Unterstützung. Allen Angestellten der Institute, die mir bei der technischen Ausführung meiner Experimente halfen, sei an dieser Stelle nochmals gedankt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
3 Möglichkeiten der IR-Photochemie	11
3.1 Reaktionsbeschleunigung	12
3.2 Reaktionslenkung	14
3.3 Einleitung chemischer Reaktionen	14
3.4 Isotopentrennung	18
3.4.1 Isotopentrennung durch (Zweistufen)Photoionisation	19
3.4.2 Isotopentrennung durch (2-Schritt) Photodissozia- tion	20
3.4.3 Isotopentrennung durch Photoprädissoziation	21
3.4.4 Isotopentrennung durch photochemische Reaktion	22
3.5 Wärmebadeneffekt	23
4 Nachweis einer laserspezifischen Reaktion mittels Temperaturindikator	24
5 Laserangeregtes BCl_3 als Photosensibilisator	32
5.1 Reaktion von laserangeregtem BCl_3 mit COCl_2	33
5.2 Reaktion von laserangeregtem BCl_3 mit C_2Cl_4	39

6	Laserinduzierte Synthesen	44
6.1	Umsetzungen mit Diboran	44
6.1.1	Reaktion von Diboran mit Schwefelwasserstoff	46
6.1.2	Reaktion von Diboran mit Sauerstoff	57
6.1.3	Reaktion von Diboran mit Kohlenmonoxid	61
6.1.4	Reaktion von Diboran mit Borhalogeniden	65
6.2	Umsetzungen mit Trimethylboran	70
6.2.1	Reaktion von Trimethylboran mit Sauerstoff	71
6.2.2	Reaktion von Trimethylboran mit Kohlenmonoxid	73
6.2.3	Reaktion von Trimethylboran mit H_2S und C_2H_4	75
6.3	Umsetzungen mit Bortrichlorid	75
6.3.1	Reaktion von Bortrichlorid mit Schwefelhexafluorid	77
6.3.2	Reaktion von Bortrichlorid mit Athylen	80
6.3.3	Reaktion von Bortrichlorid mit Oxiden	83
6.3.3.1	Reaktion von Bortrichlorid mit Stickstoffmonoxid ..	84
6.3.3.2	Reaktion von Bortrichlorid mit Distickstoffoxid ..	86
6.3.3.3	Reaktion von Bortrichlorid mit Phosphoroxidtri- chlorid	87
6.3.3.4	Reaktion von Bortrichlorid mit $SOCl_2$, SO_2Cl_2 und SO_2 ..	87
7	Reaktionen mit laserangeregtem SF_6	94
8	Abhängigkeit der Ausbeute einer Reaktion von der Laserfrequenz bei IR-laserspezifischen Umsetzungen ..	116
9	<u>Zusammenfassung</u>	125
10	Allgemeine Arbeitsmethode	128

	Seite
10.1 Reaktionszellen	128
10.2 Laser	129
10.3 Verbindungen	129
10.4 Analysenmethoden	129
11 Literatur	130

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

MS	Massenspektroskopie
IR	Infrarot
Sch	Schulter
schw	schwach
m	mittel
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
J	Kopplungskonstante
V	Vibration
T	Translation
R	Rotation
cw	continuous wave
σ	Absorptionsquerschnitt
K	Gleichgewichtskonstante
h	Stunde
d	Tag
Me	Methyl

1. Einleitung

Eine chemische Reaktion kann auf sehr verschiedene Weise eingeleitet werden. Eine der vielen Möglichkeiten ist die Anregung durch Licht. Hierbei wird ein Reaktionspartner durch Absorption von Photonen derartig aktiviert, daß es zu einer Reaktion kommt. Während dieser muß eine chemische Bindung aufgebrochen und eine neue geschlossen werden. Im Grenzfall wird zunächst eine bestimmte vollständig gebrochen; dies kann heterolytisch oder homolytisch erfolgen.

Dabei schien es bisher sinnvoll als "wesentliches Merkmal chemischer Reaktionen die Beteiligung der Außenelektronen anzusehen"(1). Mit dieser Annahme war die Photochemie auf den ultravioletten und sichtbaren Frequenzbereich beschränkt. Diese Annahme, daß chemische Reaktionen nur durch elektronische Anregung stattfinden können, entspricht ganz der Lehrbuchmeinung; so schreibt Finkelburg(2) in seinem Buch "Einführung in die Atomphysik": "...eine optische Dissoziation oder Photodissoziation durch alleinige Änderung des Schwingungszustandes ohne gleichzeitige Elektronenanregung ist nicht möglich". Dabei stützt er sich auf folgende Tatsachen:

- a) Der harmonische Oszillator kennt nur Übergänge zwischen benachbarten Schwingungsniveaus.
- b) Beim anharmonischen Oszillator kommt Übergängen vom Grundzustand zu höheren Schwingungszuständen eine abnehmende Wahrscheinlichkeit zu.

Bei dieser Betrachtung wurde aber außer Acht gelassen, daß die Anzahl der Terme bis zur Dissoziationsgrenze im allgemeinen nicht un-

endlich groß ist, d.h. die Termfolge besteht nicht aus einer unendlich großen Zahl von Schwingungsniveaus bis zur Dissoziationsgrenze, sondern aus endlich vielen, so daß die Dissoziationsgrenze schrittweise erreicht werden kann. Daraus folgt, daß die Anregung eines einzelnen Schwingungszustandes zwar sicher nicht zur Photodissoziation führt; aber durch eine Anhäufung von Schwingungsenergie, sei es durch Mehrphotonenprozesse oder durch Stöße 2. Art, kann die Dissoziationsgrenze erreicht werden. Diese theoretischen Vorstellungen können geprüft und praktisch realisiert werden seit der Verfügbarkeit intensiver, monochromatischer Infrarotstrahlungsquellen in Form von Lasern. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten und die daran geknüpften Bedingungen, die diese Methode der Anregung einer einzelnen Schwingung eines Moleküls in sich birgt, sollen nun im folgenden anhand eines Überblicks und anschließend anhand der eigenen Arbeiten diskutiert werden.

2. Grundlagen (3-8)

Die selektive photochemische Anregung einer bestimmten chemischen Bindung durch Resonanzabsorption von Laserstrahlung wirft folgende Fragen auf:

- a) Wie kann man durch Resonanzabsorption der Laserstrahlung eine Schwingung in höhere Schwingungsniveaus, vielfach bis zur Dissoziationsgrenze, -bringen?
- b) Wie kann ein schwingungsangeregtes Molekül eine chemische Reaktion eingehen, bevor die selektiv in einem Schwingungsfreiheitsgrad angehäuften Energie in die übrigen Freiheitsgrade übergeht?

Die Aktivierungsenergien für chemische Reaktionen liegen gewöhnlich zwischen 20 und 60 Kcal/Mol. Der erlaubte Übergang zwischen Schwingungsniveaus ($\Delta V=1$) liegt im Infrarotbereich und die Energie eines durch ein Molekül absorbierten Photons beträgt dementsprechend ≤ 10 Kcal/Einstein. Daraus folgt, daß ein Molekül mehrere Photonen absorbieren muß, um einen der Aktivierungsenergie vergleichbaren Energieinhalt zu haben. Hierbei ist zu beachten, daß die Reaktivität eines Moleküls unterschiedlich sein kann, wenn dieselbe Energie nur auf einen Schwingungsfreiheitsgrad oder auf alle Freiheitsgrade gemäß Boltzmann verteilt wird, was im allgemeinen Grundlage für Aktivierungsenergiebestimmungen ist (vgl. 3.1). Dennoch bleibt die Frage wie höhere Schwingungsniveaus angeregt bzw. erreicht werden, bestehen.

Ein möglicher Anregungsprozeß läßt sich bildlich leicht als eine Art "Leitermechanismus" verstehen (Abb.1).

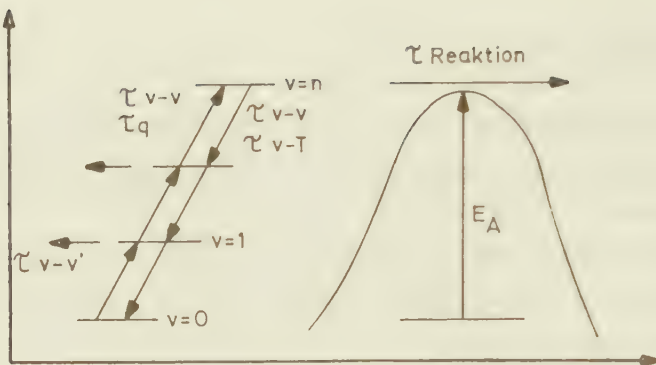


Abb. 1: "Leitermechanismus" für selektive Schwingungsanregung

Hierbei ist τ_{v-v} : Zeit für V-V Energietransfer innerhalb einer Schwingungsmode

τ_{v-T} : Zeit für V-T Relaxation

τ_q : Zeit für "Pumpvorgang" durch Strahlung

$\tau_{v-v'}$: Zeit für Relaxation in andere Schwingungsmoden

Für die Diskussion gilt: $\tau_{v-v'} \approx \tau_{v-v}$

Hierbei sind drei Fälle zu berücksichtigen:

$$a) \tau_{v-v'} < \tau_{v-T} < \tau'_q \quad (\tau'_q = \tau_q + \tau_{v-v})$$

In diesem Fall sind alle möglichen Relaxationen schneller als die Anregung. Das System kann also die Energielleiter nicht "emporklettern". Erreicht wird unter diesen Bedingungen ein unselektives Aufheizen, ohne daß das thermische Gleichgewicht aller Freiheitsgrade gestört wird. Diese Art "Laserchemie" ist von Bedeutung, wenn man in kurzer Zeit hohe Temperaturen erreichen will.

$$b) \tau_{v-v'} \approx \tau'_q < \tau_{v-T}$$

Unter diesen Voraussetzungen ist das Gleichgewicht zwischen den Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden gestört. Die Geschwindigkeit der Anregung ist aber noch nicht groß genug, um das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Schwingungsfreiheitsgraden zu

beeinflussen. Beide, die Translations-Rotations-Zustandsdichte - unter der Annahme, daß Rotation und Translation eng gekoppelt sind - und die Schwingungszustandsdichte können nun unabhängig durch die Temperatur ausgedrückt werden. Die Zahl N_{VJ} der angeregten Moleküle in einem angeregten Schwingungsrotationszustand beschreibt die Boltzmanngleichung:

$$N_{VJ} = N_{\text{tot}} \frac{g_J}{Q_V Q_J} \exp \left[- \frac{hc}{k} \left(\frac{G(V)}{T_V} + \frac{F(J)}{T_{R,T}} \right) \right]$$

Hierbei bedeutet Q_J und Q_V die Zustandssumme von Rotation und Schwingung, g_J der Entartungsfaktor der Rotation. $G(V)$ und $F(J)$ stehen für die Schwingungs- und Rotations-Energieverteilung. Ist $T_V \gg T_{R,T}$, dann erhält man eine hohe Besetzungsdichte für schwingungsangeregte Teilchen.

$$c) \sim q \sim \frac{1}{V-V_0} \sim \frac{1}{V-T}$$

In diesem Fall ist die Pumprate und die entsprechende Reaktionsrate größer als die Relaxationsrate. Dies bedeutet, daß die eingestrahlte Energie nur in einer Schwingungsmode V_n lokalisiert ist. Aufgrund des gestörten Gleichgewichts kann allein dieser Mode eine "Ungleichgewichtstemperatur" zugeordnet werden.

Dieser "Leitermechanismus" scheint bei entsprechenden Relaxationszeiten kein besonderes Problem zu sein: Das Molekül absorbiert in einem ersten Schritt ein Photon, dessen Energie dem Schwingungsübergang $V=0 \rightarrow V=1$ entspricht. Daran anschließend werden weitere Photonen bis $V=n$ absorbiert. Da dieses idealisierte Verhalten nicht der Wirklichkeit entspricht, d.h. die Schwingungsniveaus aufgrund der Anharmonizität nicht exakt äquidistant sind, kann die Laserstrahlung, deren Frequenz mit dem Übergang $V=0 \rightarrow V=1$ in Resonanz steht, nicht resonant sein mit dem Übergang $V=1 \rightarrow V=2$. Da

aber durch das Experiment höhere Schwingungsniveaus durch Anregung mit exakt einer Frequenz nachgewiesen wurden, wurden Modellvorstellungen für diesen Mechanismus entwickelt.

Eine ist die der "Superanregung". Diese beinhaltet eine - oft dissoziative - Anregung hoher Schwingungsniveaus durch reine Strahlungsprozesse. Sie scheint bei den Molekülen SF_6 , BCl_3 , OsO_4 , SiF_4 , CF_2Cl_2 , CH_2Cl_2 und CCl_4 verwirklicht zu sein (9-12). Der Mechanismus der Reaktion wird in Abbildung 2 dargelegt.

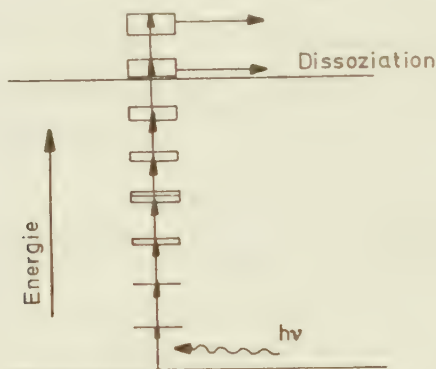


Abb.2: Direktmechanismus für dissoziative "Superanregung"

Dieses Modell entspricht den theoretischen Betrachtungen zur "Superanregung" von F.P.Cotter(13). Es wird dabei von der Vorstellung ausgegangen, daß die Energieunschärfe bei höheren Schwingungsniveaus immer größer wird, aufgrund der Aufhebung der Entartung der Niveaus, die beim harm. Oszillator mit steigender Anregung größer wird, so daß es trotz der Anharmonizität möglich ist, hohe Schwingungsniveaus mit exakt einer Erregerfrequenz zu erreichen.

Eine zweite Möglichkeit wird von Treanor diskutiert(14). Er postuliert eine schrittweise Anregung von Schwingungen in Molekülen via V-V-Prozesse (Abb.3), d.h. sogenannte resonante Stöße.

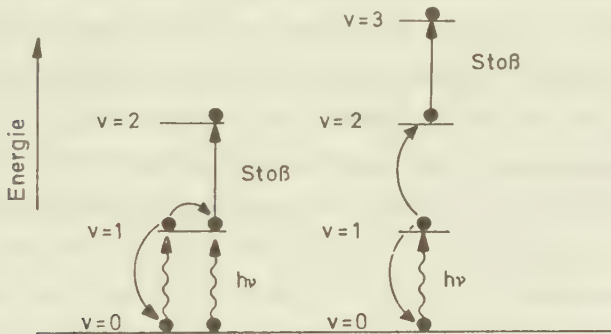


Abb.3: Schrittweise Anregung von Schwingungen in Molekülen via V-V nach Treanor

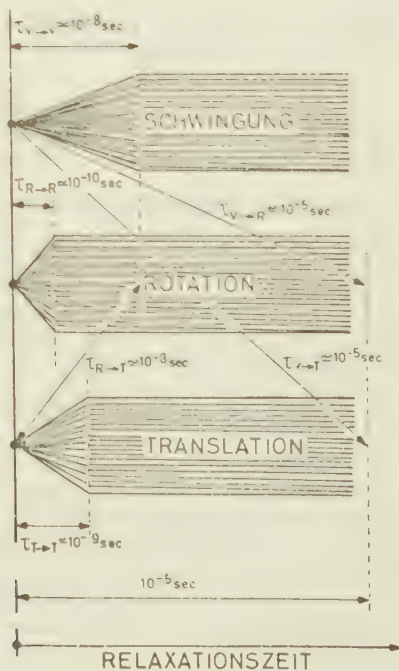
Hierbei wird ein Molekül durch Laserstrahlung vom Zustand $V=0$ in den Zustand $V=1$ angeregt. Nach Stoß mit einem zweiten angeregten Molekül ($V=1$) geht das eine in den Grundzustand $V=0$ zurück, das andere wird in den Zustand $V=2$ angehoben. Das Grundzustandsmolekül kann wieder in Resonanz zum Laser treten und durch Stoß das Molekül ($V=2$) weiter anregen. Durch mehrfaches Wiederholen dieses Prozesses können hohe Anregungszustände erreicht werden. Wegen dieser Energieübertragung durch Stoß ist es möglich, Energiedifferenzen aufgrund der Anharmonizität zwischen den verschiedenen Schwingungsniveaus auszugleichen, da bei Energieübertragung durch Stoß "Energieüberschuß" in Form von Translationsenergie abgeführt werden kann. Diese Möglichkeit besteht bei der Laseranregung aufgrund von Resonanz nicht.

Weitere Möglichkeiten, hohe Schwingungsanregungen zu erreichen, gehen primär über eine elektronische Anregung. Von diesem elektronisch angeregten Zustand aus ist es möglich, durch "internal conversion" bzw. durch Fluoreszenz zu hoch schwingungsangeregten Zuständen zu kommen. Diese Möglichkeiten können aber bei IR-Laseranregung außer Betracht gelassen werden.

Im Experiment kann man davon ausgehen, daß "Superanregung" und "Treanoranregung" für die hohen Schwingungsniveaus verantwortlich sind, wie das Beispiel von BCl_3 zeigt(15).

Wie steht es nun mit der Konkurrenz zwischen chemischer Reaktion und den Relaxationsprozessen? Die zeitlichen Verhältnisse der Relaxation zeigt Abbildung 4. Danach sind zwar V-V-Übergänge sehr schnell, im Vergleich dazu aber V-R und V-I-Übergänge um den Faktor 10^7 langsamer. Somit ist die Chance, daß die chemische Reaktion in Konkurrenz zur Relaxation treten kann, nicht schlecht.

Abb.4: Schema molekularer Relaxationsprozesse nach Flygare(16)



Um nun eine spezifische Reaktion zu bekommen, muß die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion in Konkurrenz treten zur Relaxation, d.h. $\geq 10^{-5}$ sec sein. Damit ergeben sich folgende Teilprozesse, siehe Abb.5. Hierbei muß man allerdings zwischen laserspezifischen und laserselektiven Reaktionen unterscheiden. Erstere zeigen einfach ein anderes Verhalten unter Einfluß der Laserstrahlung als unter thermischen Bedingungen, letztere dagegen sind jeweils charakteristisch für eine einzige eingestrahlte Laserlinie, d.h. sie laufen ab vor einem Thermalisieren der angeregten Schwingung in die übrigen Schwingungsfreiheitsgrade.

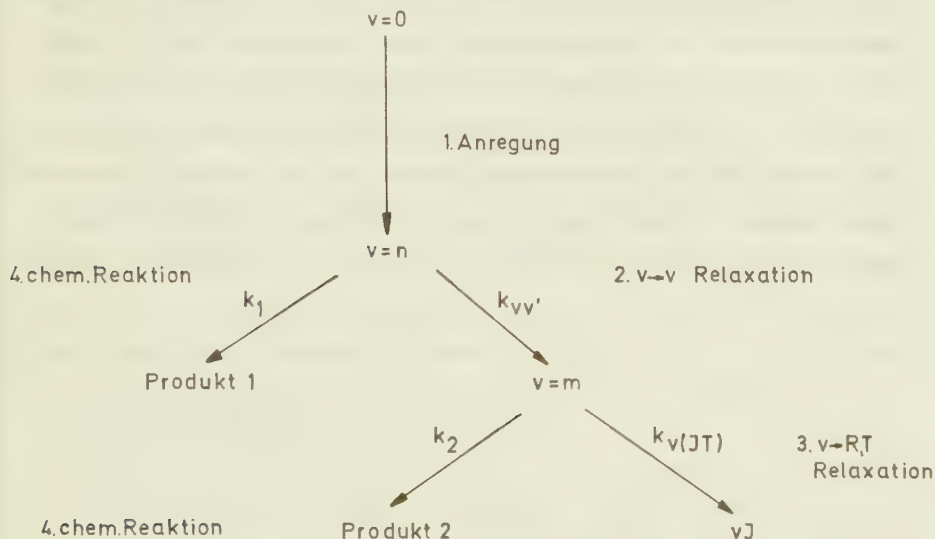


Abb. 5: Reaktionsmöglichkeiten laserspezifischer chemischer Reaktionen

1. Absorption des Laserlichts, das die Moleküle vom Grundzustand $v=0$ in einen angeregten Zustand $v=n$ pumpt.

2. Relaxation über die Schwingungszustände (V-V)

3. Umwandlung von Schwingungsenergie in Rotations- oder kinetische Energie der Moleküle ($V \rightarrow R$, $V \rightarrow T$)

4. Chemische Umsetzungen, die nach dem ersten oder zweiten Schritt dieser Sequenz eingreifen.

Gelingt eine chemische Reaktion aufgrund von Schwingungsanregung durch Laser, so muß man untersuchen, ob diese Reaktion wirklich laserspezifisch ist, d.h. ob sie einsetzt vor Ablauf aller Relaxationsprozesse. Andernfalls würde sie sich nicht oder nur wenig unterscheiden von einer thermischen Reaktion.

Relativ einfach ist dieser Nachweis, sofern ein anderes Endprodukt bei der IR-Laser-induzierten Reaktion entsteht als bei der thermischen Reaktion. Ein weiterer Beweis für eine spezifische Reaktion ist ein Isotopentrenneffekt, der ebenfalls eine thermische Reaktion ausschließt. Etwas schwieriger ist der Nachweis, wenn die Endprodukte einer "Laserreaktion" auch der thermischen Reaktion entsprechen. Nachweis- und Unterscheidungsmöglichkeiten dazu sollen anhand von zwei Beispielen, die in der Literatur beschrieben sind, dargestellt werden.

Die eine beruht auf einer Temperaturabschätzung in der Reaktionszelle(17) gemäß:

$$\Delta T = E/c_v V \text{ mit } V = \pi/4 \cdot 1/k \text{ cm}^3$$

E: absorbierte Energie

V: Volumen, in dem die Energie absorbiert wird

$k=f(p)$: Absorptionskoeffizient als Funktion des Drucks

c_v : spezifische Wärme

Durch Vereinfachen der abgeschätzten Durchschnittstemperatur und der Temperatur, die nötig ist, dieselbe Reaktion thermisch durchzuführen

ren, kann zwischen laserspezifischer und thermischer Reaktion unterschieden werden. Dabei ist allerdings zu beachten, daß bei dieser Methode nur die Durchschnittstemperatur und nicht eine eventuelle Spitzentemperatur abgeschätzt werden kann; gerade dies ist aber nötig, da der Temperaturgradient innerhalb des Laserstrahls sehr groß sein kann.

Eine zweite Möglichkeit geht von der Annahme aus, daß die gesamte Energie, die eingestrahlt wird, sich sehr rasch auf sämtliche Schwingungsfreiheitsgrade verteilt(18). Daraus kann eine Schwingungstemperatur T_v definiert werden. Setzt man diese Temperatur in die Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante k ein, so erhält man einen k -Wert für die sich nicht im Gleichgewicht befindliche Energieverteilung. Vergleicht man diesen Wert mit den experimentellen Daten und denen der thermischen Reaktion, so kann man auf die Laserspezifität der Reaktion zurückschließen.

Eine weitere Möglichkeit des Nachweises der Laserspezifität aufgrund von Temperaturmessungen wird unter 4 angesprochen. Dabei gelingt es, zu einer Aussage über Temperaturspitzen und nicht nur über einen Temperaturdurchschnittswert zu kommen.

3. Möglichkeiten der IR-Photochemie

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Grundlagen für die selektive Schwingungsanregung mit nachfolgender chemischer Reaktion diskutiert wurden, sollen nun anhand einiger Beispiele Anwendungsmöglichkeiten in der Chemie dargelegt werden (IR-Photochemie).

Mit den zur Zeit zur Verfügung stehenden IR-Lasern kann eine Vielzahl von Schwingungen organischer und anorganischer Moleküle ange-

regt werden, wie Abb. 6 zeigt.

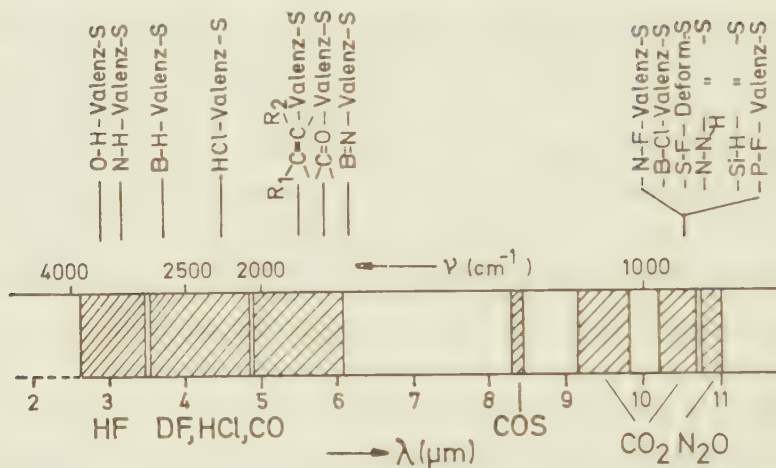


Abb. 6: Übersicht über IR-Laser und Absorptionsbereich einiger charakteristischer Schwingungen(5)*.

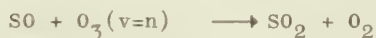
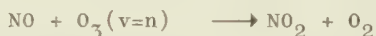
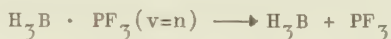
Die schraffierten Felder geben die Bereiche an, in denen Schwingungsrotationslinien des jeweiligen Lasers beobachtet werden.

3.1. Reaktionsbeschleunigung

Wie bekannt ist, nimmt die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen mit steigender Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k wird durch die Arrheniusgleichung wiedergegeben. Diese gibt jedoch keine Auskunft darüber, inwieweit die einzelnen Freiheitsgrade der Reaktanten an der Überwindung der Aktivierungsschwelle beteiligt sind, bzw. wie sich die Akti-

* Bei allen aufgeführten Lasern sind Dauerleistungen bis zu mehreren 100 Watt, beim CO₂-Laser sogar bis zum Kilowatt-Bereich, möglich.

vierungsenergie auf die verschiedenen Freiheitsgrade verteilt. Dieses Problem wurde in den letzten Jahren theoretisch wie experimentell untersucht(19-25), wie z.B. bei den folgenden Umsetzungen:



Bei diesen Reaktionen stellte man übereinstimmend fest, daß der Anregung der Schwingungsfreiheitsgrade eine besondere Rolle zukommt, denn in allen Fällen ließ sich zeigen, daß die zugeführte Schwingungsenergie im Verhältnis zur Aktivierungsenergie einen viel zu großen Beschleunigungseffekt zeigt. Hieraus folgt, daß die Anregung aller Freiheitsgrade, von der die allgemeine Aktivierungsenergiebestimmung ausgeht, nicht nötig ist, da die Freiheitsgrade der Translation und Rotation in diesen Fällen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Polanyi versucht dieses Phänomen allgemein zu erklären(26). Ausgehend von dem Einfluß von Schwingungs- und Translationsenergie auf den Ablauf einer Reaktion werden mit Hilfe von Monte Carlo-Rechnungen Potentialflächen berechnet, die den Ablauf einer Reaktion bildlich darstellen. Übertragen kann man sich diese Bilder als Höhenlinien zweier "Täler", getrennt durch einen Sattelpunkt (= Übergangszustand), unterschiedlicher Lage vorstellen. In das Eingangstal wird nun eine Kugel gebracht, deren Geschwindigkeitsvektor den Anfangszustand des Moleküls (= Vibrations- bzw. Translationsenergie) ausdrückt. Je nach Betrag und Richtung des Vektors bzw. nach Lage des Sattelpunktes kann die Kugel die Anhöhe zum Ausgangstal überwinden (= Reaktion). Exakte Rechnungen gibt es allerdings nur für ganz wenige Reaktionen. Allgemein läßt sich aber sagen, daß

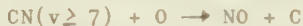
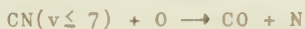
ein später Übergangszustand besser durch einen schwingungsangeregten, ein früher Übergangszustand durch einen translatorisch angeregten Reaktanten überwunden wird. Die folgenden Abbildungen (7a-7d) legen dies für die Reaktion



dar.

3.2. Reaktionslenkung

Eine Schwingungsanregung kann nicht nur eine Reaktionsbeschleunigung bewirken, sondern - je nach Anregungsniveau - auch die Richtung der Reaktion bestimmen. So konnte gezeigt werden(27,28), daß CN verschieden mit Sauerstoffatomen reagieren kann.



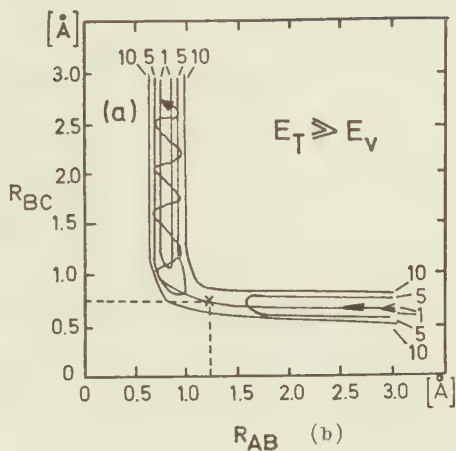
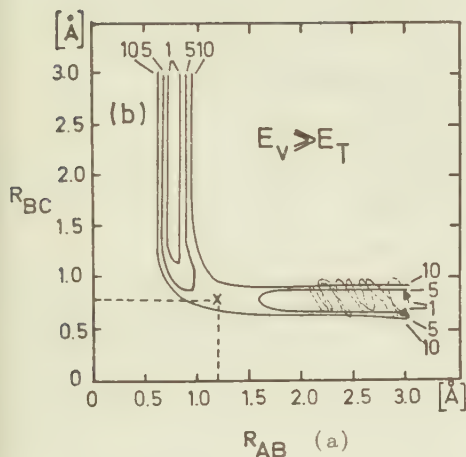
Daraus folgt, daß das Ausmaß der Schwingungsanregung sehr empfindlich auf den Reaktionsweg Einfluß nimmt. Sogenannte Trajektorienberechnungen bestätigen dieses Ergebnis. Sie belegen eine starke(28) Abhängigkeit der Lage der Potentialschwelle entlang des Reaktionsweges vom Schwingungsniveau.

3.3. Einleitung chemischer Reaktionen

Laserinduzierte, photochemische Reaktionen und laserinduzierte Isotopentrennung sind zwar schwer unabhängig voneinander zu behandeln, da eine Isotopentrennung oft mit einer chemischen Reaktion gekoppelt ist, dennoch sollen sie einzeln diskutiert werden.

Die ersten Arbeiten über IR-laserinduzierte chemische Reaktionen wurden 1967 von französischen Gruppen publiziert(29-32). Hierbei

Früher Übergangszustand



Später Übergangszustand

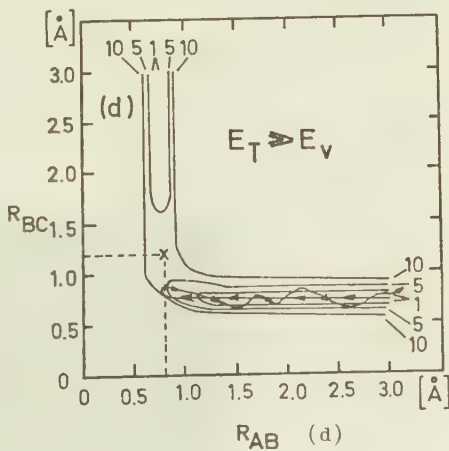
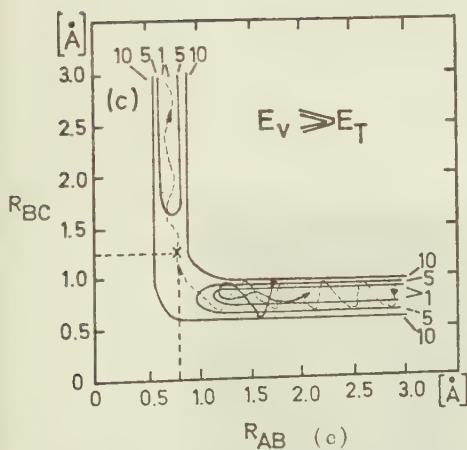
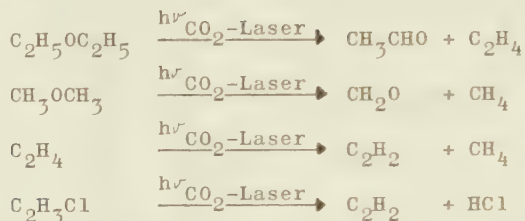


Abb. 7: Einfluß der Art der Anregung der Reaktanten auf den Reaktionsablauf in Abhängigkeit von der Lage des Übergangszustandes

wurden unter Verwendung eines cw-CO₂-Lasers folgende Reaktionsabläufe beobachtet:



Alle Edukte haben Schwingungsbanden, die in Resonanz mit einer CO₂-Laserlinie gebracht werden können.

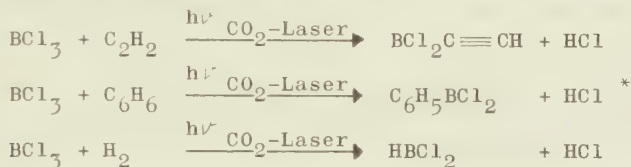
Diese Anfangserfolge führten dazu, daß sich auch andere Gruppen mit der IR-Photochemie befassten.

Zu den interessantesten Arbeiten auf diesem Gebiet gehört die IR-Photochemie von BCl₃ (15,35-59). BCl₃ kann durch Absorption von CO₂-Laserstrahlung bis zur Dissoziationsgrenze angeregt werden. Die Rekombinationsreaktion der dissoziierten Teilchen wird von einer sichtbaren Lumineszenz begleitet. Dieser Effekt gab Anlaß zu einer Vielzahl theoretischer und experimenteller Arbeiten über Anregungsmechanismus, Population der angeregten Schwingungsniveaus und spektroskopische Parameter.

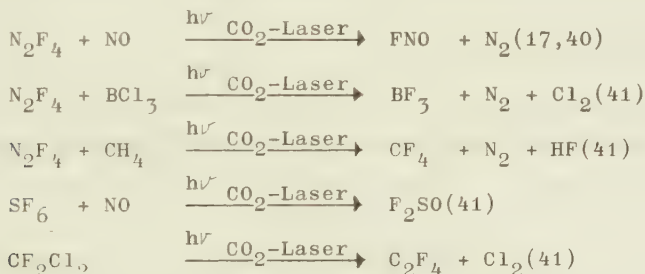


Abb.8: Lumineszenz von 200 Torr BCl₃, bestrahlt mit P(20) 00⁰₁-10⁰₀ bei 944.1 cm⁻¹ mit 5 Watt (fokussiert)

Zugleich wurde dieses System auch in chemischen Reaktionen eingesetzt. Als Beispiele seien aufgeführt(38):

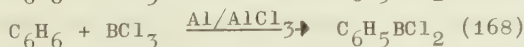
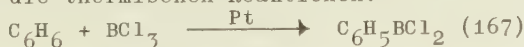


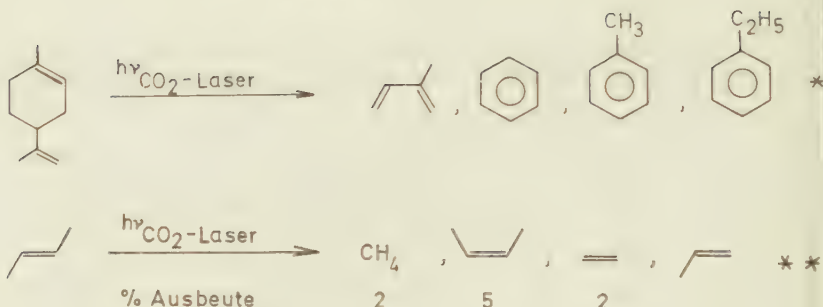
Diese Reaktionen sind unter thermischen Bedingungen nicht bekannt. Daneben gibt es noch eine Reihe anorganischer Verbindungen, die ebenfalls die CO_2 -Laserstrahlung absorbieren und deren IR-Photochemie bereits untersucht wurde. Einige Beispiele sind:



Neben diesen relativ einfachen Molekülen wurden bereits auch organische Verbindungen mit 10 und mehr Atomen eingesetzt. Dabei wird nicht mehr in eine Gruppenschwingung eingestrahlt, sondern in eine der vielen Gerüstschwingungen. Die Folge ist eine schnellere Energieverteilung über sämtliche Schwingungsfreiheitsgrade und damit eine Vielzahl von Reaktionsprodukten, wie folgende Beispiele zeigen (42,43):

* Vgl. die thermischen Reaktionen:





Die Reaktion von Limonen zu Isopren entspricht einer retro-Diels-Alder-Reaktion. Da es sich hierbei um eine photochemische Reaktion im elektronischen Grundzustand handelt, ist sie im Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln.

3.4 Isotopentrennung

Die hohe Monochromatizität des Lasers erlaubt, aus einem Isotopengemisch selektiv eine Spezies anzuregen, da die Schwingungsabsorptionslinien ν_1 und ν_2 der Isotopen I_1 und I_2 sich verhalten wie

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

wobei m_1 und m_2 für die reduzierten Massen stehen (harm.Oszillator). Bedingungen für diese Möglichkeit der Isotopentrennung sind folgende(44):

1. Das Absorptionsspektrum des Isotopengemischs muß eine gut aufgelöste Isotopenverschiebung zeigen.
2. Ein streng monochromatischer Laser, der nur ein Isotop anregt, muß zur Verfügung stehen.
3. Ein chemischer oder physikalischer Prozeß, der das angeregte Isotop von den Molekülen im Grundzustand trennt, muß sich anschließen.

Die thermische Zersetzung von Limonen führt neben polymeren Produkten zu Dipenten(169).

Bei 900°C zersetzt sich Transbuten zu C_4H_6 , C_4H_8 , C_3H_6 , C_2H_4 , H_2 , CH_4 , C_2H_6 (170).

4. Abschließend muß die Reaktionsgeschwindigkeit des Folgeprozesses größer sein als jegliche Art von Relaxation, durch die eine Energieübertragung auf ein primär nicht angeregtes Isotop möglich ist.

Die laserspezifische Isotopentrennung kann nun gemäß den genannten Voraussetzungen auf verschiedene Weise realisiert werden.

3.4.1 Isotopentrennung durch (Zweistufen-)Photoionisation(45)

Die Frequenz $h\nu_1$ ist so abgestimmt, daß der Übergang $1 \rightarrow 2$ eines einzigen Isotops angeregt wird. Eine zweite Lichtquelle wird benutzt, um die Atome im Energieniveau 2 zu ionisieren. Ein einziger Laser kann eingesetzt werden, wenn seine Frequenz zu hohen Schwingungsniveaus anregen und als letzten Schritt die Verbindung ionisieren kann. Anschließend an die Ionisierung kann das isotopenreine Ion durch ein elektrisches Feld entfernt werden.

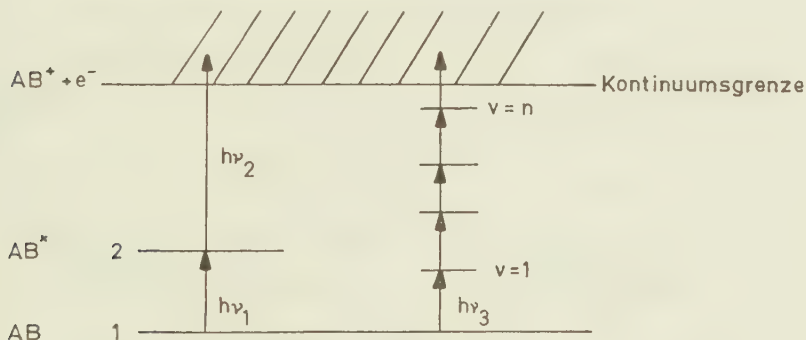


Abb.9: Isotopentrennung durch (Zweistufen-)Photoionisation

Diese Methode ist realisiert bei der Borisotopentrennung mit BCl_3 (48).

5.4.2 Isotopentrennung durch (2-Schritt)Photodissoziation

Die selektive 2-Schritt-Anregung wird auch angewendet, um das molekulare Dissoziationskontinuum zu erreichen(46).



Im ersten selektiven Schritt wird entweder ein höheres Schwingungs- oder ein höheres elektronisches Niveau angeregt. Dabei müssen die Niveaus so hoch liegen, daß die thermische Besetzung dieses Niveaus keine Rolle spielt. In einem zweiten Schritt wird das angeregte Isotop bis zur Dissoziationsgrenze gebracht. Sind die Bruchstücke stabil, ist die Isotopentrennung trivial, sind sie dagegen instabil, muß der isotypenreine Anteil durch eine anschließende chemische Reaktion abgefangen werden.

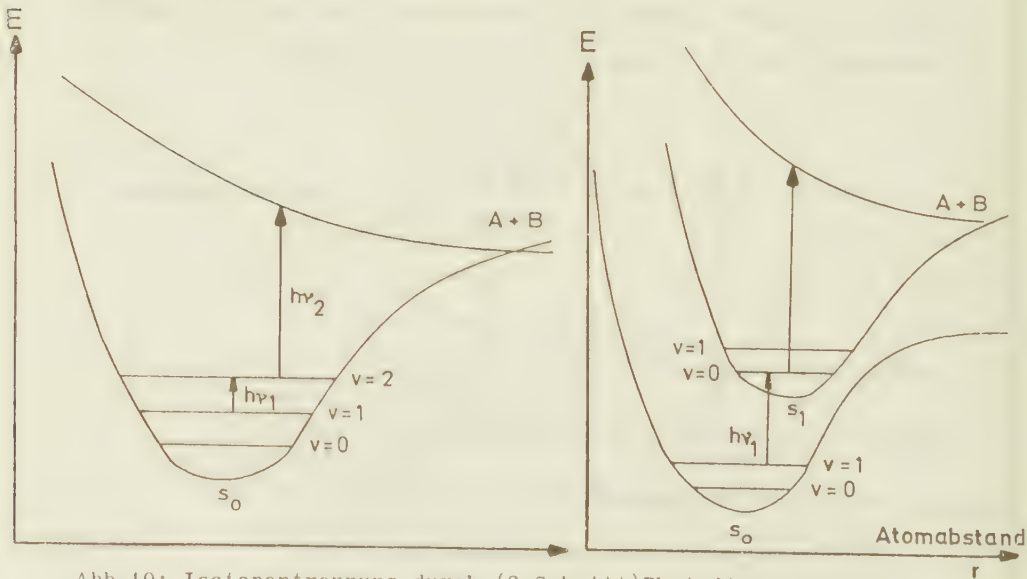


Abb.10: Isotopentrennung durch (2-Schritt)Photodissoziation

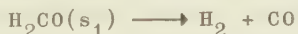
Gemäß dieser Methode werden NH_3 (47,48), SF_6 (49-51), BCl_3 (52) getrennt. NH_3 wird dabei zunächst durch einen CO_2 -Laser schwingungsan-

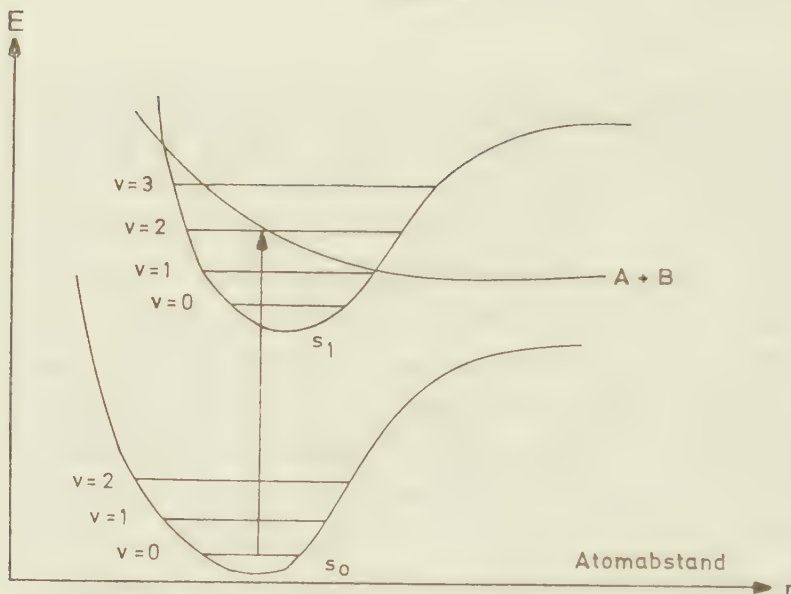
geregt und in einem folgenden Schritt durch UV-Licht ($\lambda = 2200 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$) dissoziiert, wobei zu beachten ist, daß $\lambda = 2200 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ von NH_3 im Grundzustand nicht absorbiert wird.

Die beiden folgenden Beispiele zeigen eine Vereinfachung des obigen Schemas insofern, als man nur einen Laser benötigt. Hier wird der "erste und zweite Schritt" in einem einzigen zusammengefaßt, da es möglich ist, aufgrund der hohen Intensität des Lasers und des Absorptionsverhaltens unmittelbar bis zur Dissoziationsgrenze zu kommen. SF_6 wird durch den CO_2 -Laserpuls in SF_4 und F gespalten, das mit H_2 zu HF reagiert mit einer Isotopenreinheit zwischen 90 und 100%. Ähnlich ist es mit BCl_3 , das durch Schwingungsanregung durch einen CO_2 -Laser in BCl_2 und $\text{Cl}^\bullet$ gespalten wird und dann mit Sauerstoffatomen weiterreagiert, wobei ein Borisotop stark angereichert werden kann (Anreicherungsfaktor $f = 10$).

5.4.5 Isotopentrennung durch Photoprädissoziation

Eine viel einfachere, aber noch wenig allgemeine Methode ist die Isotopentrennung durch Photoprädissoziation. Regt man ein Isotop selektiv an, und ist der angeregte Zustand metastabil gegenüber der Dissoziation, so tritt selektive Dissoziation ein, wenn die Zerfallszeit kleiner als die Relaxationszeit für den Übergang in den Grundzustand ist. Dies gilt etwa bei der Trennung von H_2CO und D_2CO (53) :

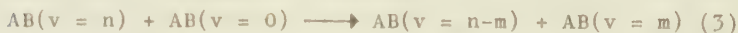




Ab.11: Isotopentrennung durch Photoprädissoziation

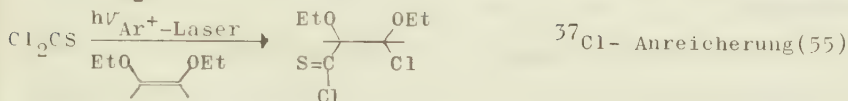
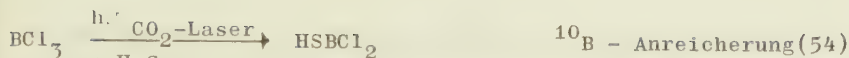
7.4.4 Isotopentrennung durch photochemische Reaktion

Die Reaktivität einer Verbindung wird durch geringe Schwingungsanregung in vielen Fällen bedeutend heraufgesetzt. Dieser Effekt läßt sich ebenfalls für die Isotopentrennung ausnützen. Hierbei müssen aber folgende Bedingungen erfüllt sein:



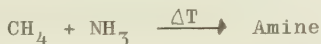
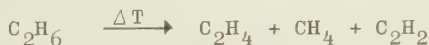
In einem ersten Schritt wird ein isotopenreines Molekül aus einem Gemisch heraus angeregt (1). Daran schließt sich eine chemische Reaktion an (2), die nur vom angeregten Zustand möglich und nicht reversibel ist. Eine Desaktivierung des angeregten Moleküls $AB(v=n)$ darf nicht stattfinden (3).

Beispiele für diese Art der Isotopentrennung sind:



3.5 Wärmebadeffekt

Als weitere Einsatzmöglichkeit von Lasern in der Chemie wird die "Laser-Powered Homogenous Pyrolysis" (LPHP) diskutiert(58). Hierbei werden Verbindungen mit hohem Absorptionsquerschnitt für IR-Laserstrahlung und raschen V-T Relaxationszeiten dazu verwendet, hohe Temperaturen in kurzer Zeit zu erzeugen. Der Vorteil der Methode gegenüber herkömmlichen Techniken ist, daß eine homogene Pyrolyse gewährleistet ist, da die Zellwände mehr oder weniger "kalt" bleiben. Mit dieser "Wärmebadmethode" können nicht nur chemische Reaktionen hervorgerufen, sondern auch die dazugehörigen kinetischen Daten bestimmt werden. Hierbei wird eine Indikatorreaktion, deren kinetische Daten gut bekannt sind, dem Wärmebad unter genau denselben Bedingungen ausgesetzt wie bei der unbekannten Reaktion. Die Daten, die sich aus der Indikatorreaktion ergeben (z.B. Temperatur des Wärmebads), lassen sich auf die neue Reaktion übertragen. Beispiele hierfür sind:



Hierbei wurde jeweils CO₂-laserangeregtes SF₆ als Wärmebad eingesetzt.

4. Nachweis einer laserspezifischen Reaktion mittels Temperatur-indikator

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, ist der Nachweis der "Laserspezifität" ein Hauptanliegen für jeden, der mittels Laser chemische Reaktionen initiieren will. Da bisher noch kein allgemein anwendbares Verfahren entwickelt wurde, mittels dem man klar zwischen laserspezifischer und thermischer Reaktion unterscheiden kann, richtete sich zu Anfang aller eigenen Untersuchungen das Augenmerk darauf(59).

Eine IR-Laserinduzierte, chemische Reaktion ist "nicht thermisch" und damit laserspezifisch, wenn sie einsetzt, bevor alle Relaxationsprozesse abgelaufen sind. Denn nur dies hat zur Folge, daß die kinetischen Parameter (Aktivierungsenergie, Geschwindigkeitskonstante) gegenüber der thermischen Reaktion verändert sind (siehe Kap.2).

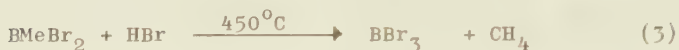
Um nachzuweisen, daß eine Reaktion nicht thermisch verläuft, war es naheliegend, zu versuchen, die Temperatur des Reaktionsgemisches während der Reaktion zu messen. Die Bestimmung der Reaktionstemperatur stößt aber auf gewisse Schwierigkeiten. Bereits von Lyman und Jensen wurden Versuche zur Temperaturbestimmung in der Reaktionszelle unternommen(18). Diese bestimmten die vom Reaktionsgas absorbierte Energie. Diese Energie verteilten sie gemäß Boltzmann-Gesetz auf alle Freiheitsgrade der im absorbierenden Volumen vorhandenen Moleküle und ordneten so dem Gas eine Temperatur zu. Bei dieser Methode ließen sie allerdings außer Acht, daß sie auf diese Weise nur eine über das gesamte Gasvolumen gemittelte Temperatur erhalten. Für den Ablauf einer Reaktion ist aber nicht die durchschnittliche Temperatur, sondern das Temperaturprofil von Bedeutung, zumal in Reaktionsmischungen, die Laserpulsen ausgesetzt sind, kurzfristig sehr hohe

Temperaturgradienten auftreten können. Eine direkte Messung der Temperatur, z.B. mittels eines Thermometers, ist nicht möglich, einmal, da diese Temperatursonde ein endliches Volumen hat und somit nur den Durchschnittswert dieses Raumes anzeigen kann, zum anderen, weil sie die Laserstrahlung selbst absorbieren und damit eine falsche Temperatur anzeigen würde. Eine für die IR-Photochemie ideale Temperatursonde muß vielmehr folgende Bedingungen erfüllen:

- 1) Es muß möglich sein, sie leicht in die Reaktionszone, d.h. in den Laserstrahl zu bringen.
- 2) Sie darf die Laserstrahlung nicht absorbieren.
- 3) Sie darf in keiner Weise den chemischen Prozeß beeinflussen.
- 4) Sie muß die Temperatur hinreichend empfindlich anzeigen.

Ein Temperaturindikator, der diese Bedingungen erfüllt und die absolute Temperatur anzeigt, dürfte sehr schwierig zu finden sein. Dies ist auch für den Nachweis der Laserspezifität nicht nötig, da es genügt, wenn man zeigen kann, daß eine gewisse Maximaltemperatur nicht überschritten wird. Eine Temperatursonde, die diesen Bedingungen genügt, kann z.B. ein Gas sein. Bei der Wahl dieses Gases muß man, wie schon erwähnt, beachten, daß es die Laserstrahlung nicht absorbiert, mit den übrigen Komponenten unter Normalbedingungen keine Reaktion eingeht und bei einer bestimmten Temperatur sich derart verändert, daß selbst bei geringstem Umsatz dies deutlich nachzuweisen ist. Die praktische Anwendung dieser Methode konnte, wie folgt, demonstriert werden:

Aus den Arbeiten von Wiberg(60) ist bekannt, daß die folgenden Reaktionen unter einer bestimmten Temperatur nicht mehr ablaufen. Bei den genannten Temperaturen sind die Umsetzungen durchführbar.



Diese Ergebnisse kann man auch durch Bestrahlung der Gasgemische mittels IR-Laser erhalten, sofern man für jeden Schritt die geeignete CO_2 -Laserlinie wählt. So läßt sich Reaktion (1) durch Bestrahlung einer Mischung von BMe_3 (150 Torr) und HBr (450 Torr) mit der Linie R(12) $00^0_1-10^0_0$ bei $970,5 \text{ cm}^{-1}$ bequem in guten Ausbeuten durchführen. Bei Einstrahlung mit dieser Linie wird eine Grundschwingung des BMe_3 , die einer CH_3 -rocking-Schwingung zugeordnet werden kann, angeregt(61).

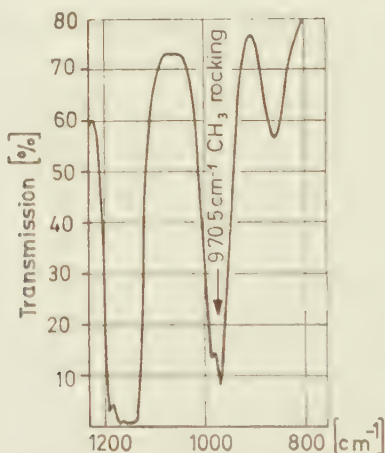


Abb. 12: IR-Spektrum von BMe_3 im Bereich der CO_2 -Laserlinien

Bei dieser Laserinduzierten Reaktion erhält man reines BMe_2Br , nicht jedoch BMeBr_2 . Dies ist auch nicht zu erwarten, denn BMe_2Br absor-

biert die genannte Laserlinie nicht, und thermisch entsteht BMeBr_2 aus BMe_2Br und HBr erst bei 250°C . Daraus kann man schließen, daß in diesem Experiment die Gastemperatur 250°C nicht erreicht. Die absorbierte Strahlungsleistung lag zwischen 6 und 7 Watt bei einer Bestrahlungsdauer von 30 min.

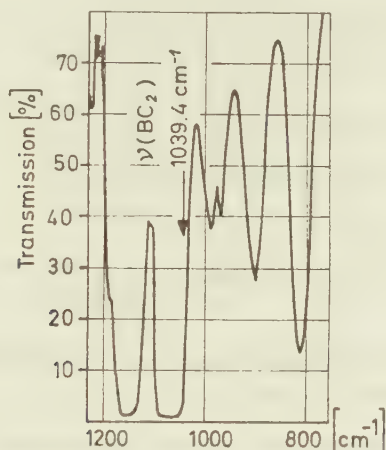


Abb.15: IR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt BMe_2Br neben dem Ausgangsprodukt BMe_3 *

Für Reaktion (2) gilt ähnliches. BMe_2Br absorbiert bei 1040 cm^{-1} , was einer $\nu(\text{BC}_2)$ -Streckschwingung entspricht(61). Bestrahlt man ein Gemisch von BMe_2Br (150 Torr) und HBr (450 Torr) mit der Laserlinie $\text{P}(2s) 00^0_1-02^0_0$ bei 1039 cm^{-1} , so erhält man BMeBr_2 , nicht jedoch BBr_3 . Da diese Reaktion sogar unter noch mildereren Bedingungen als bei (1) verläuft (5,5 Watt absorbierte Strahlungsleistung bei einer Bestrahlungsdauer von 30 min), spricht eigentlich alles gegen eine thermisch induzierte Reaktion, zumal schon bei Reaktion (1) die Tem-

* vgl. Abb.17: IR-Spektrum von reinem BMe_2Br

peratur zur thermischen Auslösung der Reaktion (2) nicht erreicht wurde.

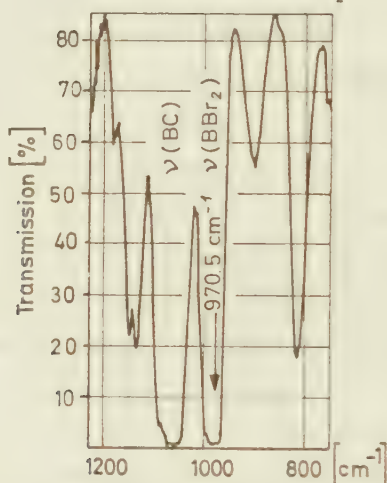


Abb.14: IR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt BMeBr_2 neben dem Ausgangsprodukt BMe_2Br^*

Ebenso glatt wie Reaktion (2) verläuft Reaktion (3). BMeBr_2 absorbiert bei $970,5 \text{ cm}^{-1}$ (61), was einer BBr_2 -Streckschwingung entspricht. Die Bestrahlungsbedingungen mit der Laserlinie R(12) $0,04 \cdot 10^{10}$ bei $970,5 \text{ cm}^{-1}$ wurden wieder so gewählt, daß die absorbierte Laserleistung unter der von Reaktion (2) lag (4,5-5 Watt absorbierte Laserleistung, 30 min Bestrahlungsdauer, 150 Torr BMeBr_2 und 450 Torr HBr).

* Vgl. Abb.17: IR-Spektrum von reinem BMeBr_2

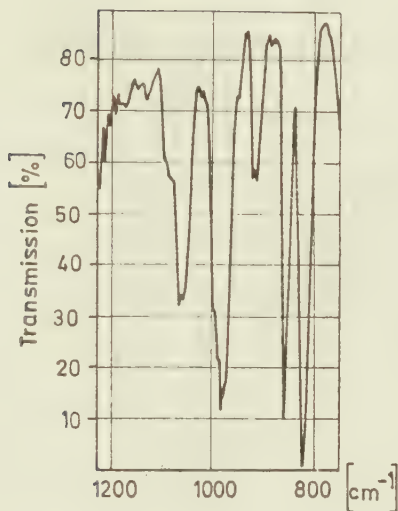


Abb.17: IR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt BBr_3 neben dem Ausgangsprodukt BMe_2Br *

Nachdem die Reaktionen (1) - (3) laserinduziert durchführbar sind, kann man die Laserspezifität mittels Temperaturindikator überprüfen. Gibt man zu dem Gemisch $\text{MeBBr}_2/\text{HBr}$ geringe Mengen BMe_2Br (10 Torr) zu und strahlt mit dem Laser in die νBBr_2 -Streckschwingung ein, so reagiert MeBBr_2 zu BBr_3 und CH_4 , jedoch die BMe_2Br Konzentration ändert sich nicht. Dies bedeutet, daß Reaktion (3) bei Initiierung mittels Laser spezifisch abläuft. Würde sie nämlich unter thermischen Bedingungen ablaufen, dann müßte eine Temperatur größer als 450°C im Reaktionsraum herrschen. Bei dieser Temperatur würde aber der beigemischte Temperaturindikator (BMe_2Br), der die Laserstrahlung nicht absorbiert, gemäß (2) mit dem Überschuß an HBr reagieren. Da dies nicht der Fall ist, ist der Beweis für die Laserspezifität dieser Reaktion mittels Temperaturindikator erbracht.

* vgl. Abb.17: IR-Spektrum von reinem BBr_3 .

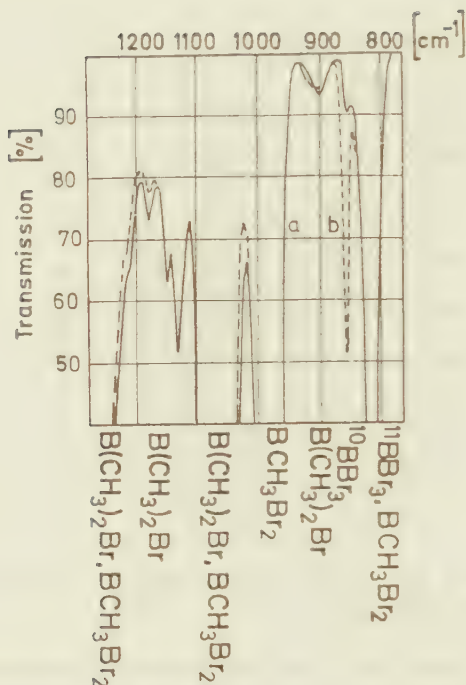


Abb. 16: a=IR-Absorption eines Gemisches von 100 Torr BMeBr₂, 200 Torr HBr, 20 Torr BMe₂Br*

b=IR-Absorption des selben Gemisches nach Einwirkung der Laserstrahlung (60 min, 4,5 Watt, 970 cm⁻¹)

Wie durch Zu- bzw. Abnahme von [BBr₃] und [BMe₂Br] ersichtlich ist, entstand 5 Torr BBr₃, ohne daß [BMe₂Br] abgenommen hätte.

* Vgl. Abb. 17: IR-Spektren der reinen Verbindungen BBr₃, BMeBr₂ und BMe₂Br.

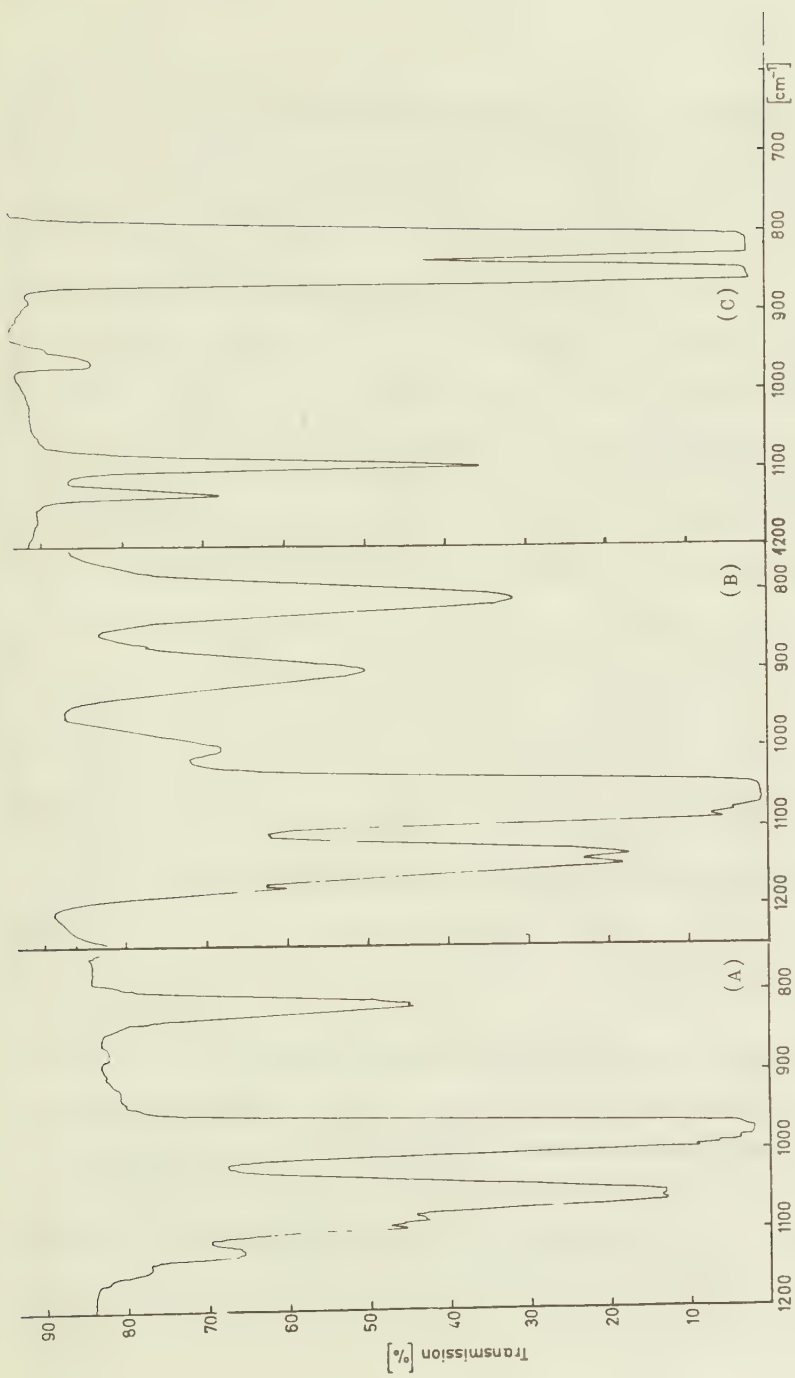
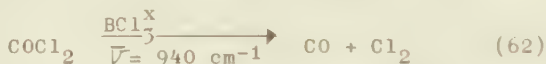


Abb. 17: IR-Spektrum von 50 Torr BMeBr₂ (A) 60 Torr EMe₂Br (B) und 60 Torr BBr₃ (C)

5 Laserangeregtes BCl_3 als Photosensibilisator

Karlov(33,35) hat beobachtet, vgl.3.2, daß die Einstrahlung des CO_2 -Lasers in die zweifach entartete ν_3 -Schwingung des BCl_3 bei 956 cm^{-1} zu einer Schwingungsanregung bis zur Dissoziationsgrenze des BCl_3 -Moleküls führt. Verschiedene Reaktionen von Schwingungsangeregtem BCl_3 sind bereits bekannt, z.B. die Umsetzung von BCl_3 mit H_2 (34) und die Chloroborierung von C_2H_2 mittels BCl_3 (37) (vgl.3.3). Zumindest in zwei Fällen kann man zeigen, daß angeregtes BCl_3 spezifisch mit Molekülen in Wechselwirkung treten und sie zur Reaktion bringen kann, ohne daß es selbst verbraucht wird. Hierbei handelt es sich, wie wir fanden, um folgende Umsetzungen:



Sowohl C_2Cl_4 wie COCl_2 reagieren mit BCl_3 im Grundzustand nicht(64, 65). Auch eine rein thermische Reaktion, wobei BCl_3 nur als Warmebad dient, kann aus zwei Gründen ausgeschlossen werden. Wäre es nämlich der Fall, daß die im laserangeregten BCl_3 steckende Energie nur dazu dienen sollte, die Gasmischung nach der Relaxation von BCl_3 aufzuheizen, dann müßte BCl_3 auch durch ein anderes Molekül, wie z.B. SF_6 , das mindestens ebensogut die Laserstrahlung absorbiert, ersetzbar sein ($\text{SF}_6 + \text{BCl}_3^x$). Dies ist jedoch nur bedingt bzw. überhaupt nicht der Fall. Ferner müßten bei einer eventuellen Thermolyse Gleichgewichtstemperaturen bis zu 1000°C erreicht werden. Selbst bei Annahme eines hohen Temperaturgradienten zwischen Laserstrahlzentrum und Gefäßwand würde sich bei der Länge der Bestrahlung die Reaktionszelle so sehr erhitzen, daß allein aus die-

sem Grunde eine Pyrolyse auszuschließen ist.

Man muß also auf ein spezifisch-katalytisches Verhalten des angeregten BCl_3 , das man als Photosensibilisierung bezeichnen kann, schließen.

5.1 Reaktion von laserangeregtem BCl_3 mit COCl_2

Diese Reaktion kann, wie bereits einleitend erwähnt, nicht als thermischer Prozeß verstanden werden. Die nicht katalysierte Pyrolyse von COCl_2 in CO und Cl_2 erfordert eine Temperatur von ungefähr 1000°C . Daneben ist noch die Zersetzung von COCl_2 in CO und Cl_2 durch UV-Licht bekannt(171). Unter den gegebenen Bedingungen konnte selbst nach Stunden nur eine geringe Erwärmung des Reaktionsgefäßes festgestellt werden. Andererseits zeigt das Erscheinen der sichtbaren Lumineszenz von BCl_3 , daß die Obertöne der nicht planaren $\frac{5}{2}$ -Schwingung bis zur Dissoziationsgrenze bei $38\,800\text{ cm}^{-1}$ angeregt werden(15,33). Da die Dissoziationsenergie von COCl_2 in CO und Cl_2 ($\Delta H_{298} = 77.3 \pm 3\text{ kcal/mol}$) geringer als die von BCl_3 ($\Delta H_{298} = 96\text{ kcal/mol}$) ist, ist die Dissoziation von COCl_2 vorstellbar, wenn nur ein Teil der im angeregten BCl_3 steckenden Energie übertragen wird.

Würde BCl_3 dagegen nur als Wärmebad wirken, so müßte auch SF_6 , das einen größeren Absorptionskoeffizienten für die CO_2 -Laserstrahlung besitzt als BCl_3 , die Zersetzung ebensogut bewirken. Regt man ein $\text{SF}_6/\text{COCl}_2$ -Gemisch mit der Linie P(24) bei 940.5 cm^{-1} an, so findet man unter den Bedingungen, unter denen BCl_3 COCl_2 vollständig zersetzt, nur eine Zersetzung von ungefähr 17%. Diese Befunde deuten darauf hin, daß es sich um eine spezifische Reaktion von schwingungsangeregtem BCl_3 bzw. einem seiner Dissoziationsfragmente mit COCl_2 handelt.

Da BCl_3 aufgrund seiner Herstellungsmethode meist mit COCl_2 verunreinigt ist, besteht seit langem das Problem, BCl_3 möglichst einfach von COCl_2 zu befreien. Da reines BCl_3 in der Technik gebraucht wird und ein destillatives Abtrennen von COCl_2 aufgrund der nah beieinander liegenden Siedepunkte ($\Delta T = 4^\circ\text{C}$) nicht möglich ist, befassen sich mehrere Arbeiten mit der Reinigung des BCl_3 durch Absorption bzw. durch katalytische Zersetzung von COCl_2 (66-69)*.

Alle diese Verfahren sind sehr zeitraubend und setzen ein regelmäßiges Regenerieren eines Katalysators bzw. ein Austauschen eines Absorbers voraus. All diese Schwierigkeiten treten bei einer Befreiung von BCl_3 durch laserinitiierte Zersetzung von COCl_2 nicht auf. Mischungen von BCl_3 und COCl_2 können nämlich bei unterschiedlichsten Druckverhältnissen allein durch Einstrahlung der CO_2 -Laserlinie $P(20) 00^0_1-10^0_0$ bei 944.1 cm^{-1} in die entartete ν_3 -Schwingung des BCl_3 -Moleküls nahezu vollständig von COCl_2 , das sich in CO und Cl_2 zersetzt, befreit werden.

Wenn auch, wie die folgenden Abbildungen zeigen, die Reaktionsbedingungen für die COCl_2 -Zersetzung genau festgelegt wurden, lassen sich doch über deren Mechanismus nur Spekulationen anstellen. Ein möglicher Mechanismus wäre, daß die Spaltprodukte der BCl_3 -Anregung et-

* COCl_2 wird dabei in CO und Cl_2 gekrackt. Freies Cl_2 wird anschließend mit H_2 zu HCl zur Reaktion gebracht und abdestilliert. CO wird von aktiviertem Kohlenstoff absorbiert(66). In einem anderen Fall wird COCl_2 über Titan von 350°C geleitet. Durch Zersetzung von COCl_2 und Bildung von Titanchlorid wird BCl_3 gereinigt(67). Weitere Möglichkeiten sind die Zersetzung von COCl_2 an 400°C heißen Kupferkontakten(68) oder an aktivierten Zeolithen bei 150°C (69). Daran schließt sich eine Fraktionierung des Produkts an.

wa wie folgt weiterreagieren:

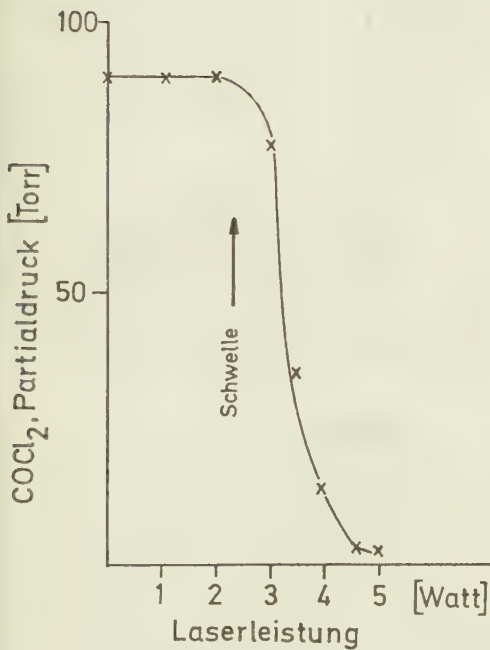
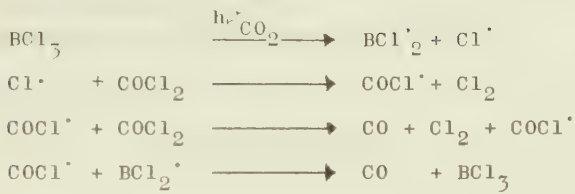


Abb.18: Abhängigkeit der COCl_2 -Zersetzung von der Laserleistung (Bestrahlungszeit 2 min, BCl_3 -Druck 150 Torr, COCl_2 -Druck 90 Torr)

Abb.19: Abhängigkeit der COCl_2 -Zersetzung von der Bestrahlungszeit (BCl_3 -Druck 150 Torr, 6 Watt Laserleistung)

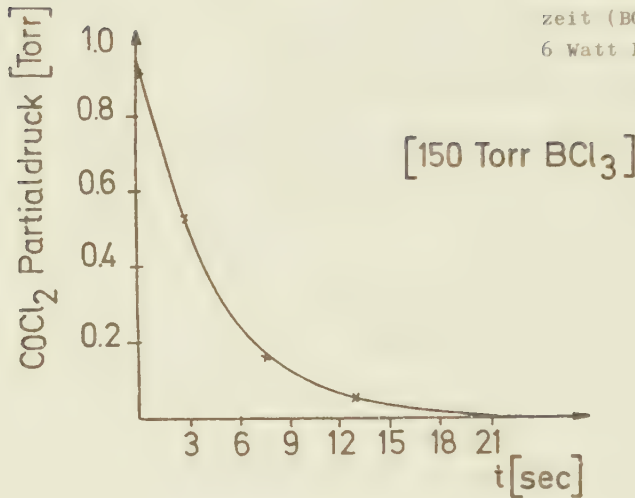
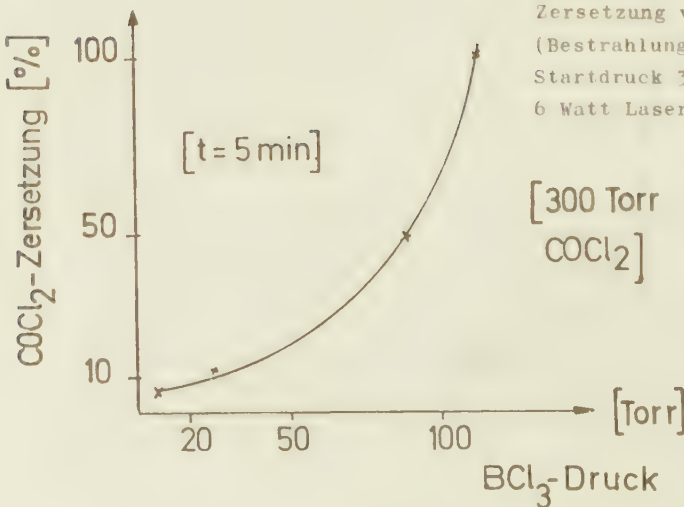


Abb.20: Abhängigkeit der COCl_2 -Zersetzung vom BCl_3 -Druck (Bestrahlungszeit 5 min, COCl_2 -Startdruck 300 Torr, 6 Watt Laserleistung)



Diese Daten, die von der Bestrahlung statischer Gemische stammen, zeigen, daß die Zersetzung von COCl_2 sehr rasch und unter milden Bedingungen nahezu vollständig (< 0.01 Torr COCl_2 , d.h. bis zur IR-spektroskopischen Nachweisgrenze) abläuft. Die Quantenausbeute läßt sich aus Abb.18 zu $\sim 0.3\%$ berechnen. Aber nicht nur in statischen Gemischen läßt sich eine derartige Zersetzung des COCl_2 erreichen, sondern auch in strömenden. Setzt man nämlich einen konstanten $\text{BCl}_3/\text{COCl}_2$ -Strom der CO_2 -Laserstrahlung aus, so kann man hier deutlich eine COCl_2 -Zersetzung beobachten.

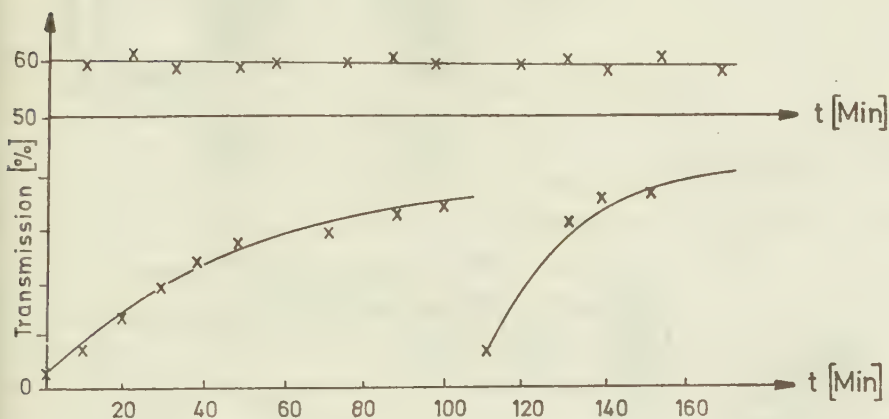


Abb.21: Strömungsversuch

Abb.21. zeigt die Intensitätsabnahme der COCl_2 -Bande bei 1820 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Zeit (untere Kurve). Ein Ausschalten des Lasers wird durch eine rasche Zunahme der COCl_2 -Konzentration im BCl_3 -Strom sichtbar (Sprungstelle), da neues Gasgemisch zugeführt wird. Durch gleichzeitiges Verfolgen der $2\nu_1$ - BCl_3 -Bande im IR kann man eine konstante Strömungsgeschwindigkeit einstellen (obere Kurve).

Die dynamische Reaktion wurde in einer Kreuzzelle (vgl. Abb. 22, 23) durchgeführt. Mit dieser Zelle ist es möglich, gleichzeitig ein Gasgemisch mit dem Laser zu bestrahlen und den Reaktionsverlauf mittels IR-Spektroskopie zu verfolgen. Die Strömungsgeschwindigkeit kann über zwei Ventile, A und B, reguliert werden.

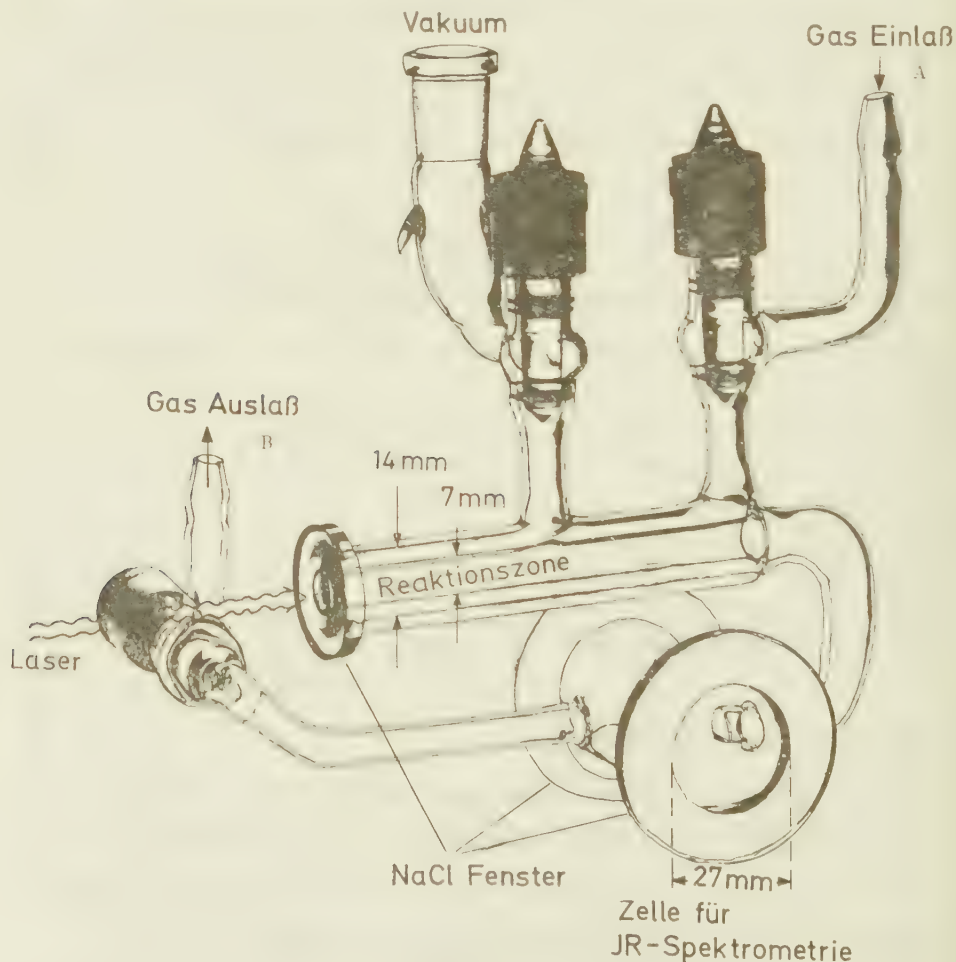


Abb. 22: Kreuzzelle für kontinuierliche Zersetzung von COCl_2

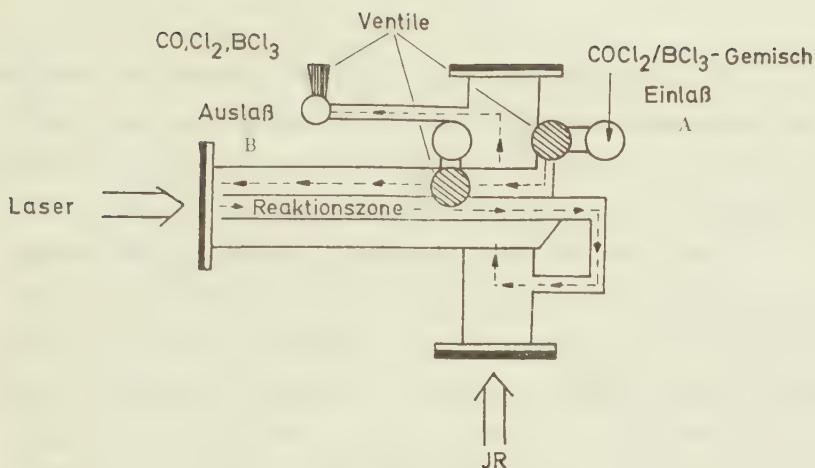
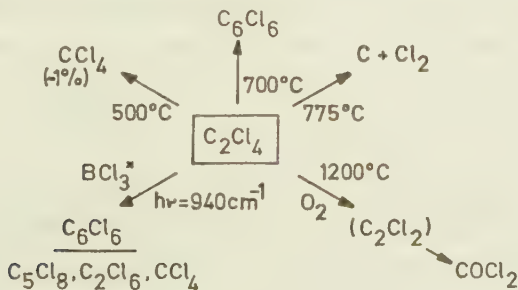


Abb. 23: Schemazeichnung der Kreuzzelle

5.2 Reaktion von laserangeregtem BCl_3 mit C_2Cl_4

Die "Trimerisierung" von C_2Cl_4 zu C_6Cl_6 unter Abspaltung von Cl_2 , wobei schwingungsangeregtes BCl_3 als Katalysator wirkt, kann wie die COCl_2 -Zersetzung nicht als thermische Reaktion erklärt werden. Wie Schema 1 zeigt, gelten für die thermischen Reaktionen von C_2Cl_4 folgende Bedingungen (70, 71):



Schema 1: Thermolysereaktionen von C_2Cl_4 und laserinduzierte Bildung von C_6Cl_6

Danach zersetzt sich C_2Cl_4 zu C_6Cl_6 bei $700^\circ C$. Sollte es sich also bei der laserinduzierten Reaktion um eine thermische Reaktion handeln, müßte BCl_3 der Wärmelieferant sein, da C_2Cl_4 bei den verwendeten Partialdrücken die benutzte Laserlinie bei 940 cm^{-1} nicht absorbiert. Die dafür notwendige Temperatur kann nur über Relaxationsprozesse des BCl_3 erreicht werden. Aus diesem Grunde wurde wie im Falle der $COCl_2$ -Zersetzung SF_6 statt BCl_3 verwendet, um den möglichen Wärmebaddefekt zu erzeugen. Bestrahlt man ein SF_6 , C_2Cl_4 -Gemisch bei 940 cm^{-1} , so beobachtet man keine Reaktion. Einen weiteren Beweis für die spezifisch-katalytische Wirkungsweise des BCl_3 findet man in dem Ergebnis der Umsetzung des C_2Cl_4 , BCl_3 -Gemisches mit O_2 unter Lasereinstrahlung. Wie M. Schmeisser et al. zeigen konnten, reagiert C_2Cl_4 bei $1200^\circ C$ zu C_2Cl_2 , das mit O_2 sofort zu $COCl_2$ abreagiert. $COCl_2$ konnte in unserem Fall selbst in Spuren nicht nachgewiesen werden. SF_6 dagegen bewirkt bei einem C_2Cl_4 , O_2 -Gemisch unter Lasereinstrahlung die Bildung von $COCl_2$, CO und Cl_2 . Dies deutet auf eine Wärmebadfunktion des SF_6 hin.

Ein weiterer Hinweis auf das spezifische Verhalten von BCl_3 ist die Umsetzung von BCl_3 und C_2H_4 unter CO_2 -Lasereinstrahlung. C_2H_4 absorbiert selbst die Lasereinstrahlung und ergibt dabei C_2H_2 , C_4H_6 und CH_4 . Nur in Gegenwart von BCl_3 liefert die C_2H_4 Bestrahlung zusätzlich noch C_6H_6 . Gibt man statt BCl_3 SF_6 zu C_2H_4 , so entsteht auch in diesem Fall kein C_6H_6 .

Sucht man nach Unterscheidungsmerkmalen für die Wechselwirkung von BCl_3 bzw. SF_6 mit C_2Cl_4 , so bietet sich die Lewisacidität des BCl_3 als naheliegendes Kriterium an. Sollte diese eine Rolle spielen, so müßte der Ersatz von BCl_3 durch BBR_3 , das ebenfalls eine Absorp-

tionsbande im Bereich der CO_2 -Laserstrahlung zeigt, zu einer ähnlichen Reaktion führen. Das Experiment zeigt, daß dies nicht der Fall ist.

Experimentelle und analytische Daten:

Für die Bestrahlungsversuche wurden jeweils 150 - 200 Torr BCl_3 verwendet. Erst nach bereits erfolgter Anregung des BCl_3 wurde C_2Cl_4 gasförmig in die Reaktionszelle gebracht, um eine schwarze Niederschlagsbildung zu verhindern, die beim Bestrahlen eines BCl_3 - C_2Cl_4 -Gemisches sofort einsetzt. Die Bildung von C_6Cl_6 war mit einer Farbänderung der BCl_3 -Lumineszenz von fahlgelb nach rot verbunden. In einem Langzeitversuch (Vers. Nr.2) wurde eine Ausbeute von 88% C_6Cl_6 erreicht (bezogen auf C_2Cl_4 -Verbrauch) bei einem Umsatz von 0,1 mmol C_2Cl_4 /h. Nebenprodukte, die bei der C_6Cl_6 -Bildung auftreten, sind CCl_4 , C_2Cl_6 und C_5Cl_8 . Alle Produkte konnten massenspektroskopisch nachgewiesen werden, C_6Cl_6 und CCl_4 * zusätzlich IR-spektroskopisch. Nach Abzug der flüchtigen Nebenprodukte aus der Reaktionszelle bei Raumtemperatur blieb hochreines C_6Cl_6 zurück, wie das nachfolgende IR-Spektrum zeigt.

* CCl_4 wurde an Hand von Banden bei $\bar{\nu} = 795, 1002, 1218$ und 1550 cm^{-1} identifiziert.

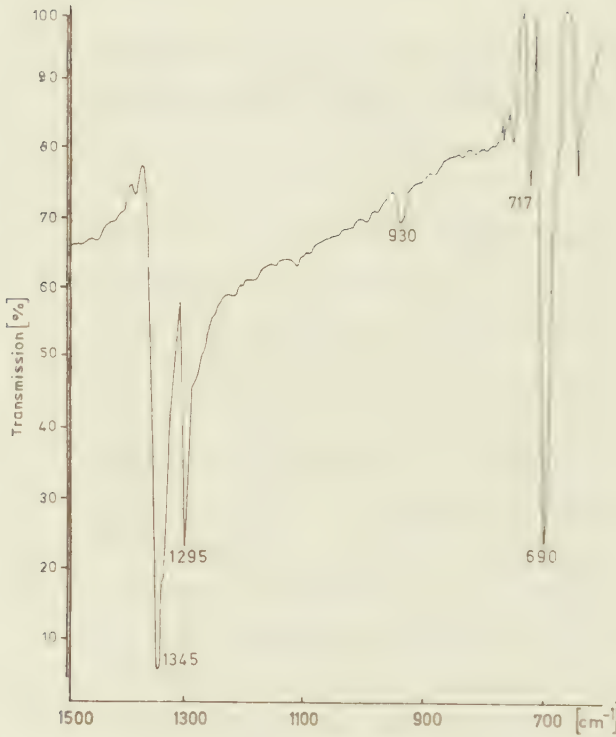


Abb.24: IR-Spektrum von gebildetem C_6Cl_6 in KBr (aufgenommen ohne weitere Reinigung)

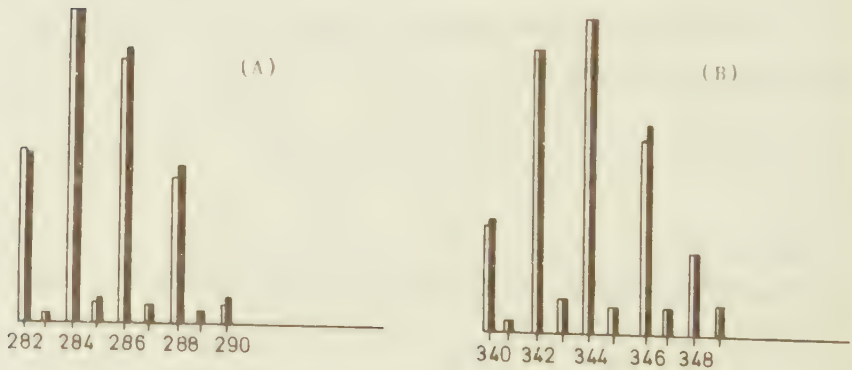


Abb.25 Massenspektren von C_6Cl_6 (A) und C_5Cl_8 (B) aufgenommen bei 15 eV (ausgezogene Säulen experimentelles Isotopenmuster, blanke Säulen theoretisches Isotopenmuster)

Tab.1: Experimentelle Daten zur Umsetzung von C_2Cl_4 mit BCl_3^*

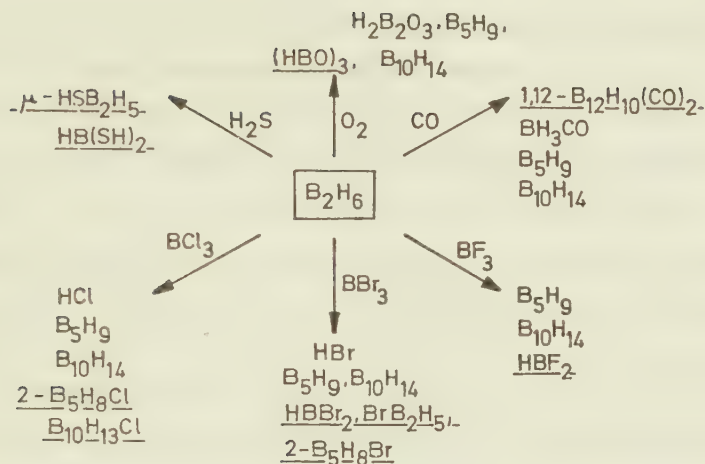
BCl_3		C_2Cl_4		Laserleistung [Watt]	Bestrahlungszeit [min]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Bemerkung/Vereinigung
Anf.	Ende p [Torr]	Δp	unter eig. Dampfdruck				
100	90	10	Vorrat	7	90	940	Bildg. C_5Cl_8 C_6Cl_6 Nadeln/ C_6Cl_6
200	180	20	Vorrat, 10 ml	6.5	240	940	" "
-	-	-	Vorrat	6-9	-120	940	keine Reaktion
	SF_6						
200	200	0	Vorrat 5 ml	6	90	940	keine Reaktion
200	200	0	Vorrat+50Torr O_2 5 ml	4.5	30	940	$COCl_2$ + CO
	BBr_3						
60	60	0	Vorrat 5 ml	6	-120	940	keine Reaktion

6 IR-Laserinduzierte Synthesen

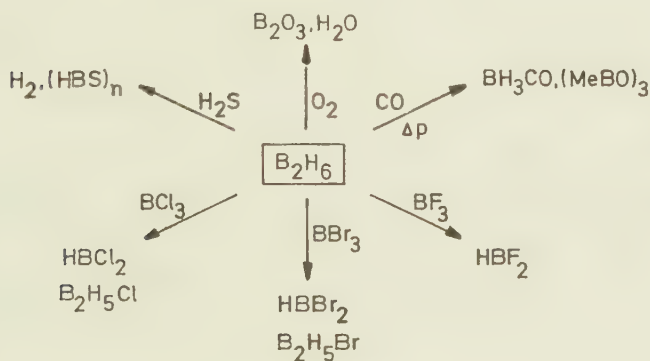
Es soll nun gezeigt werden, daß IR-laserangeregte Moleküle im Gemisch mit anderen Molekülen, die die Laserstrahlung nicht absorbieren, eine Vielzahl von Reaktionen eingehen, die auf konventionellen Wegen bisher nicht erhalten wurden. Als Moleküle, die die Laserstrahlung absorbieren, wurden vor allem B_2H_6 , BMe_3 und BCl_3 eingesetzt. Diese Moleküle zeichnen sich einmal durch eine geeignete Absorption im Bereich der CO_2 -Laserstrahlung aus, zum anderen ist ihr chemisches Verhalten bereits sehr gut untersucht, so daß man bei den IR-angeregten Umsetzungen jeweils mit dem Ergebnis konventioneller Reaktionen vergleichen kann.

6.1 Umsetzungen mit Diboran

Die IR-laserinduzierten Umsetzungen mit B_2H_6 und ihre Resultate sind in Schema 2 zusammengefaßt. Die laserinduzierte Zersetzung des reinen B_2H_6 zu $B_{20}H_{16}$ wurde hier nicht aufgenommen, da diese in Kap. 7 diskutiert wird. Eingestrahlt wurde bei diesen Reaktionen jeweils in die ν_{14} -Schwingung des B_2H_6 bei 970 cm^{-1} mit der Laserlinie R(16) $00^0_1-10^0_0$. Wie sich aus Schema 2,3 erkennen läßt, besteht ein deutlicher Produkt-Unterschied in Abhängigkeit von der Reaktionsführung.



Schema 2: Ergebnis laserinduzierter Umsetzungen von B_2H_6



Schema 3: Thermische Reaktionen von B_2H_6 *

* Literatur siehe Text

6.1.1 Reaktion von Diboran mit Schwefelwasserstoff(97)

B_2H_6 bildet mit H_2S auch bei tiefen Temperaturen kein Addukt $H_3B \cdot SH_2$ (73,74). Wohl reagieren die Gase aber bei Raumtemperatur langsam (127 d) unter H_2 -Entwicklung zu polymerem $(HBS)_n$ (75), eine Reaktion, die in Benzol wesentlich rascher abläuft (4 d) (75).

Bestrahlt man dagegen B_2H_6 in Gegenwart von H_2S , das die CO_2 -Laserstrahlung nicht absorbiert, so entstehen neben H_2 , B_5H_9 und einem weißen Feststoff $(HBS)_n(?)$ zwei bei der Thermolyse von B_2H_6/H_2S -Gemische nicht nachweisbare Verbindungen, nämlich $HB(SH)_2$ und μ - HSB_2H_5 . Ein großer H_2S -Überschuß unterdrückt dabei die B_5H_9 -Bildung weitgehend.



Die Dissoziation von B_2H_6 benötigt gemäß (1) nur 1,61 eV/Molekül (76). Die angeregte ν_{14} -Schwingung ist eine Bruckenschwänne, die das Aufbrechen von B_2H_6 in BH_3 -Moleküle begünstigt.

Während es sehr wahrscheinlich ist, daß μ -Mercaptodiboran, 2, gemäß (3) durch direkte Reaktion des spezifisch angeregten B_2H_6 mit H_2S entsteht, muß die Bruttoreaktion (2) komplexer sein. Die Umsetzung könnte von BH_3 , ausgehend über das nicht nachweisbare H_2BSH , zum Dithiolboran 1 führen. Diese Annahme scheint gerechtfertigt, da die Bildung von Pentaboran über BH_3 bzw. B_3H_9 verläuft (77). Somit konkurrieren die Abfänger H_2S und B_2H_6 um BH_3 , wobei offenbar B_2H_6 effektiver als H_2S wirkt, da B_5H_9 nur bei hohem H_2S -Anteil im Reaktionsgemisch nicht mehr entsteht.

Die Ergebnisse zeigen, daß die monochromatische IR-Strahlung bevorzugt der intensiven Schwingungsanregung von Diboran und nicht dem normalen Aufheizen der Gase dient, da nicht die Reaktionsprodukte der thermischen Reaktion gefunden wurden. Die Aufklärung des Reaktionsverlaufs ist allerdings noch nicht gelungen.

Das instabile μ -Mercaptodiboran 2 wurde erstmals von Keller(78,79) aus $((C_2H_5)_4N)(H_3BSBH_3)$ und HCl bei $-78^\circ C$ als leichtflüchtige Flüssigkeit (Sdp. $27^\circ C$) erhalten. Es entsteht stets bei der Bestrahlung eines B_2H_6 , H_2S -Gemisches mit der R(16)-Linie eines CO_2 -Lasers und zwar bei B_2H_6 -Partialdrücken von 100-300 Torr und H_2S -Partialdrücken von 100-600 Torr. Seine Ausbeute hängt vom Ausgangsdruck ab. Bei einer Strahlungsleistung von 6,5 Watt wurden in 30 min Ausbeuten bis zu 30% erreicht. Durch Verwendung einer Umlaufapparatur läßt sich 2 auskondensieren und so auch in präparativem Maßstab gewinnen.

In der flüssigen Phase zerfällt μ -HSB $_2$ H $_5$ in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen(79) schnell, insbesondere oberhalb von $-30^\circ C$. Gasförmig ist 2 hingegen stabiler. So ließ es sich IR-spektroskopisch selbst nach 5 Tagen in den Reaktionszellen noch nachweisen. 2 wurde massenspektroskopisch und IR-spektroskopisch identifiziert. Das beobachtete Massenspektrum entsprach innerhalb der apparatbedingten Unterschiede dem bereits beschriebenen(79). Abb.25 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen gefundenem und berechnetem Massenspektrum im Bereich der Ionen $B_2H_{6-n}S^+$.

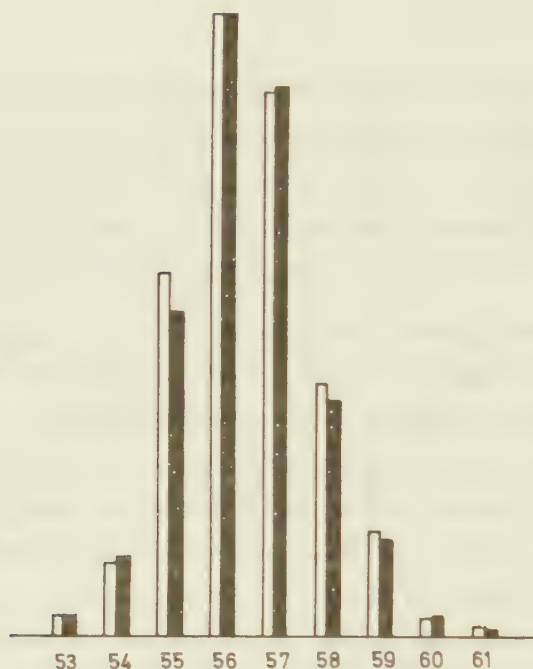


Abb. 26: Vergleich der Massenspektren von 2 im Bereich der Ionen $B_2SH_{6-n}^+$. Ausgezogene Säulen = Massenspektrum nach (79); blanke Säulen = eigene Messung bei 15 eV

Das Massenspektrum der Reaktionsprodukte, die bei der IR-laserinduzierten Umsetzung von B_2H_6 mit D_2S entstehen, belegt eindeutig, daß neben α - DSB_2H_4 noch ein weiteres, nicht näher identifiziertes Deuterierungsprodukt entstanden sein muß, da nur so die Abweichung vom berechneten Spektrum zu erklären ist (siehe Abb. 27). Hierauf weisen auch IR-Banden bei 1708, 1250 und 1078 cm^{-1} im IR-Spektrum des Produkts hin.

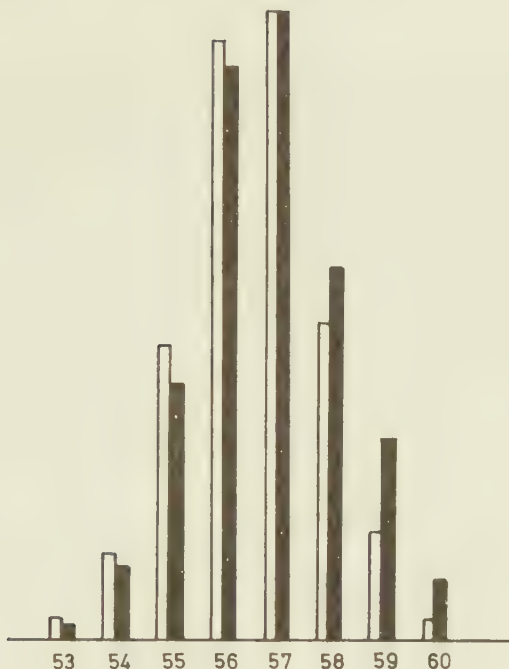


Abb. 27: Vergleich der Massenspektren von μ -DSB₂H₅ (79) (ausgezogene Säulen) mit dem Massenspektrum des Produkts der D₂S/B₂H₆-Umsetzung (blanke Säulen, aufgenommen bei 15 eV). *

Die IR- und massenspektroskopische Untersuchung der bei der CO₂-laserinduzierten Umsetzung von B₂H₆ mit H₂S erhaltenen gasförmigen Produkte legt außer μ -HSB₂H₅ die Bildung von Dithiolboran, 1, nahe. Allerdings scheiterten Bemühungen, diese Verbindung durch fraktionierte Kondensation zu isolieren. Die geringe Stabilität von 1 in flüssiger Phase dürfte in Analogie zu B(SH)₃ (80) durch die Kondensation nach $\text{>B-SH} + \text{HS-B<} \rightarrow \text{>B-S-B<} + \text{H}_2\text{S}$ bzw. $\text{>B-SH} + \text{HB<} \rightarrow \text{>B-S-B<} + \text{H}_2$ verursacht sein, eine Folge der hohen 1-Konzentration.

Abweichungen von (79) beruhen möglicherweise auf einem H-D-Austausch der zu Produkten μ -DSB₂H_{5-n}D_n führen kann, vgl. auch Reaktion B₂H₆ mit D₂ bzw. DCl.

1 zersetzt sich in kondensierter Phase so schnell, daß es sich nicht mehr verflüchtigen läßt. Als Gas ist es jedoch stabiler. Aus der Intensitätsabnahme der 1 zugeordneten IR-Banden läßt sich eine Zersetzung nach einer Reaktion 1.Ordnung (vgl. Abb. 28) mit einer Halbwertszeit von 2 h bei Raumtemperatur in der Gasphase ablesen. Dies ergibt sich aus der Rechnung:
Es gilt nach Lambert-Beer:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_t = e^{-\epsilon c(t)d}$$

Für eine Reaktion 1.Ordnung gilt

$$\ln \frac{c(t)}{c(0)} = -kt$$

$$-kt = \ln \frac{c(t)}{c(0)} = \ln \frac{\frac{1}{\epsilon d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_t}{\frac{1}{\epsilon d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{t=0}}$$

$$-kt = \ln \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_t - \ln \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{t=0}$$

konst.

konst. läßt sich für $t = 0$ zu -1.08 bestimmen

Für $\tau_{1/2}$ gilt:

$$-1.08 + \text{konst} = \ln \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_{t = \tau_{1/2}}$$

Aus der Zeichnung läßt sich damit $\tau_{1/2}$ zu 2 h bestimmen

Für k gilt:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

$$k = 9.6 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

Demzufolge scheint 1 die stabilste Verbindung in der Reihe $B(SH)_{3-n}H_n$ zu sein (73,80).

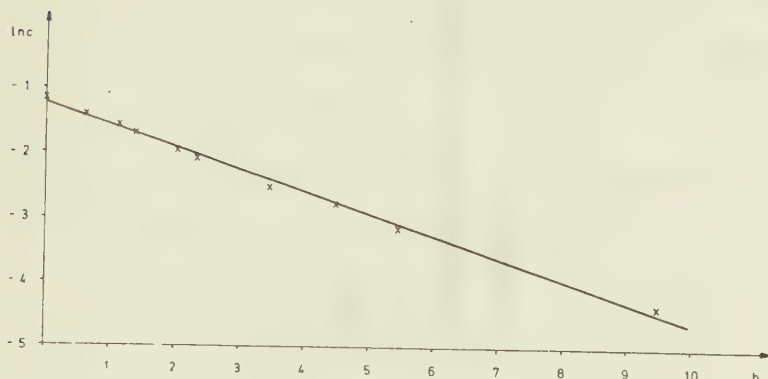


Abb. 25: Zersetzung von $HB(SH)_2$ bei $30^\circ C$. Konzentrationsabnahme beobachtet an der Bande bei 850 cm^{-1}

Bestätigt wird die Verbindung $HB(SH)_2$ durch das 12 eV-Massenspektrum der B_2H_6/H_2S -Reaktion. Es zeigt eine Gruppe von Massen um 78 Masseneinheiten. Letztere entspricht einem Molekül $H^{11}B(^{32}SH)_2$.

Das beobachtete Massenspektrum ist in Abb. 29 dem für 1 berechnetem gegenübergestellt, das sich aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung errechnen läßt. Die gute Übereinstimmung spricht dafür, daß nur das Molekülion beobachtet wird, d.h. daß unter den Aufnahmebedingungen nahezu keine Fragmentierung zu $B_2H_{3-n}S_2^+$ erfolgt.

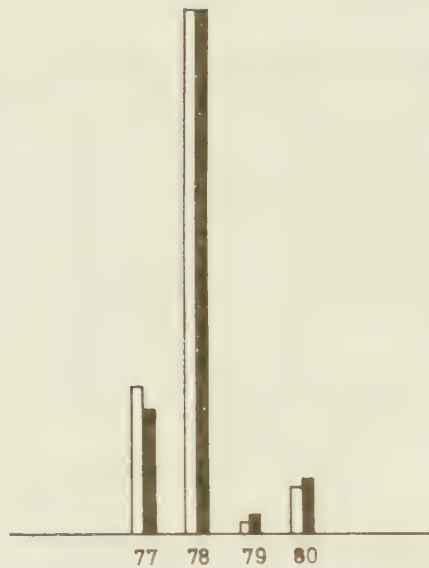


Abb. 29a: Berechnete (ausgezogene Säulen) und beobachtete (blanke Säulen) Masseneinheiten des Moleküls $\text{HB}(\text{SH})_2^+$; Aufnahme bei 12 eV, indirekte Probeneinführung

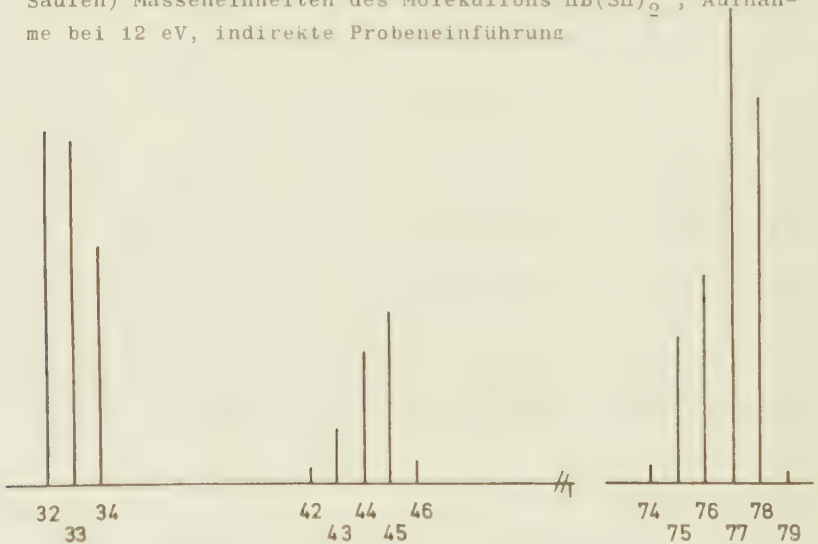


Abb. 29b: Massenspektrum und Abbaumuster von $\text{HB}(\text{SH})_2$ bei 70 eV. Die angegebenen Peaks bei $m/e = 42 - 46$ sowie $32 - 34$ sind um den von $\mu\text{-(HS)B}_2\text{H}_5$ herrührenden Anteil korrigiert

Auch das IR-Spektrum der Reaktionsprodukte stützt diese Zuordnung, denn es enthält eine Reihe von Banden (vgl. Abb.29), die weder von höheren Borwasserstoffen, noch von 2 herrühren, zumal deren Intensität über eine Reihe von Stunden simultan abnimmt, ein Beleg dafür, daß sie einer einzigen instabilen Verbindung zugehören. Die Lage dieser Banden, ihre relativen Intensitäten sowie ihre Profile ähneln auffallend dem Dichlorboran Cl_2BH (82).

Zweifelsohne erwartet man für 1 ein Schwingungsspektrum, das, von den SH-Banden abgesehen, dem von HBCl_2 sehr ähnlich ist: Die Atomgerüste HBCl_2 und HBS_2 , ihre Symmetrie und ihre Massen sind gleich oder sehr ähnlich. Dementsprechend sollten die Geometrien und die Kraftfelder nur wenig voneinander abweichen.

Zur weiteren Charakterisierung von 1 und zur Sicherstellung der spektroskopisch getroffenen Zuordnung wurden von F.Bachmann Modellrechnungen für $\text{HB}(\text{SH})_2$ und $\text{HB}(\text{SD})_2$ durchgeführt(97) und damit das neue Molekül bestätigt.

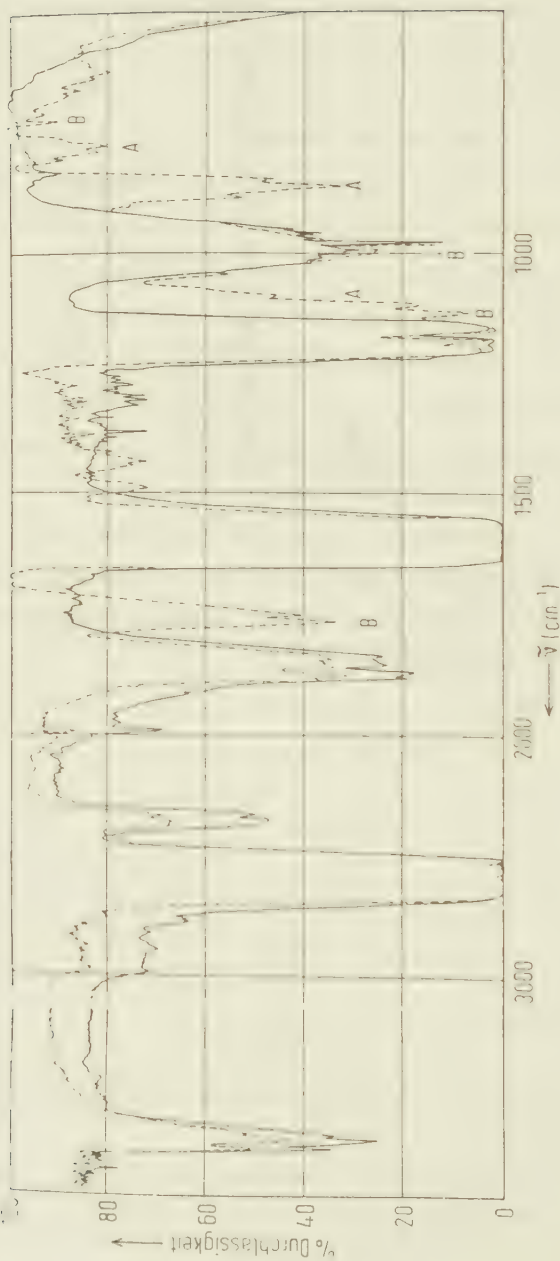


Abb. 50: IR-Spektrum einer Gas Mischung von 140 Torr H_2S und 300 Torr H_2S vor
(ausgezogene Linie) und nach 70 min Bestrahlung (gestrichelte Linie)
A: $\text{HB}(\text{SH})_2$; B: $\mu\text{-HSB}_2\text{H}_5$

Experimentelle Daten:

Selbst bei mehrstündigem Bestrahlen erwärmen sich die Wandungen der Reaktionszellen kaum. Auf der Seite des Eintrittsstrahls bildete sich ein dünner, 1-2 cm breiter, weißer Film an der inneren Zellenwand ($(\text{HBS})_n$, B_2S_3 ?). In diesem Bereich lag die Temperatur einige Grade über der Raumtemperatur. In der Regel wurden B_2H_6 , H_2S -Gemische mit dem CO_2 -Laser im cw-Betrieb mit der Linie $\text{R}(16) 00^0_1 - 10^0_0$ über 30 min bei einer Strahlungsleistung von 6.5 Watt bestrahlt.

Zur Anreicherung und Abtrennung von 2 diente eine nur aus Glas und Teflon gefertigte Umlaufapparatur, in deren Kreislauf die Reaktionszelle eingefügt war. Mit Hilfe eines externen Magnetrührers wurde ein Flügelrad angetrieben, das die Gasumwälzung besorgte. Aus den Reaktionsprodukten wurde 2 in einer auf -50°C gekühlten U-Falle flüssig abgeschieden. Nach mehrfachem Umkondensieren lag 2 in weitgehend reiner Form vor. Sein IR-Spektrum (30°C) zeigte aber stets noch Banden für B_2H_6 und H_2S , den Zersetzungsprodukten von 2.

Versuchs- Nr.	B_2H_6 [Torr]	H_2S [Torr]	$p \ B_2H_6$ [Torr]	Ausbeute B_2H_6S [Torr]	Zeit [Min]	Leistung [Watt]	Bemerkung
1	280	40	100	5	30	6.5	starke B_5H_9 -Bildung
3	290	60	60	10	30	6.5	" " "
4	170	190	50	10-12	30	6.5	geringe " "
5	160	160	60	15-20	30	7	Spuren " "
2	140	210		20	30	7	keine " "
6	140	210	60	15	30	6.5	" " "
7	120	170	70	10	30	6.5	Spuren " "
8	30	690 ^{*)}	15	8-10	30	6.5	keine " "
9	300	400 ^{*)}	60	59 $B_2(H/D)_6S$	60	6.5	etwas " "
11	150	300 ^{*)}	-	einige ml	150	6.5	Umlaufapparat
12	110	350	-	einige ml	120	6.5	Umlaufapparat

^{*)} D_2S

Tabelle 2: Versuchsbedingungen und B_2H_6 -S-Ausbeuten der $B_2H_6-H_2S$ -Reaktion

6.1.2 Reaktion von Diboran mit Sauerstoff

B_2H_6 reagiert thermisch mit O_2 oberhalb $110^\circ C$ unter Bildung von H_2O , B_2O_3 und $B(OH)_3$ (85-87). Durch CO_2 -Laserbestrahlung eines B_2H_6 , O_2 -Gemisches kann eine Reaktion initiiert werden, die sich deutlich von der thermischen unterscheidet. Schon durch Bestrahlung mit relativ geringer Laserleistung werden neben B_2O_3 die Ringverbindungen $H_2B_2O_3$ und $(HBO)_3$ gebildet, wobei $H_2B_2O_3$ nur als Nebenprodukt auftritt. Eine merklich erhöhte Gastemperatur tritt dabei nicht auf. Diese B-O-Ringe entstehen aus B_2H_6 und O_2 erst bei Zufuhr hoher Energie, wie sie in UV-Quanten(87) und elektrischer Energie zur Verfügung steht (88).

Wie sich aus den Reaktionsbedingungen erkennen läßt, spricht die Umsetzung empfindlich auf Änderungen des B_2H_6 - und O_2 -Drucks sowie der Laserleistung an. Für die Bildung von $(HBO)_3$ ist ein Mindest- B_2H_6 -Druck (>50 Torr) notwendig. Ist dieser Druck erreicht, so reichen sogar Spuren von O_2 aus, um in einer schnellen Reaktion zu $(HBO)_3$ neben B_2O_3 zu gelangen. Dabei kann die Geschwindigkeit der Reaktion bis zur Explosion führen;* die Reaktionsrate wird sowohl durch den O_2 -Druck als auch durch die Laserleistung bestimmt. Bei höheren O_2 -Drucken (>20 Torr) und sehr geringen Laserleistungen erfolgt die $(HBO)_3$ -Bildung langsam, wobei die Nebenreaktion zu $H_2B_2O_3$ an Bedeutung gewinnt.

Die Laserspezifität ist in diesem Falle leicht nachzuweisen, da unter thermischen Bedingungen vor allem B_2O_3 entsteht. Zum Mechanismus der Reaktion läßt sich bisher nur schwer eine Aussage machen. Dennoch kann man annehmen, daß es sich um eine Radikalreak-

* Die Explosionsgrenzen der thermischen Reaktion sind gut untersucht und hängen stark vom B_2H_6 bzw. O_2 Druck und der Temperatur ab(83).

tion handeln muß, die zur Kette werden kann.

Neben der laserinduzierten Bildung von $(\text{HBO})_3$ wurde auch der Zerfall dieses instabilen Moleküls untersucht. Wie Abb. 31 in Übereinstimmung mit der Literatur(89) zeigt, hängt die Umwandlung von $(\text{HBO})_3$ in B_2O_3 und B_2H_6 sehr von den äußeren Bedingungen ab.

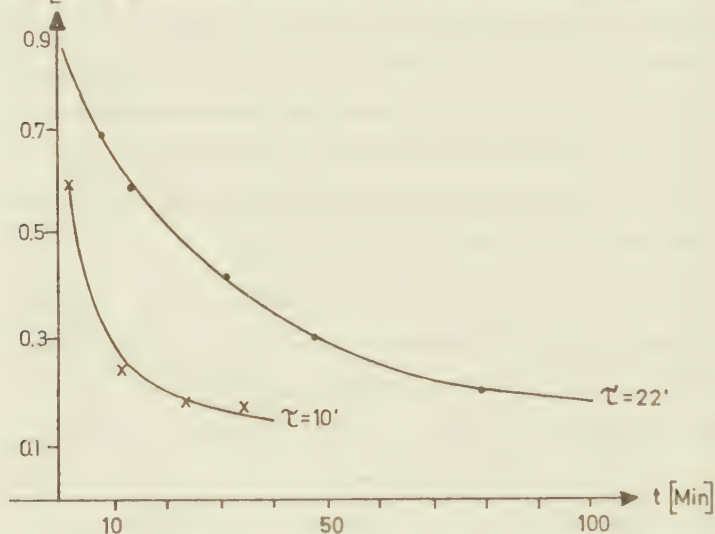


Abb. 31: Zerfall von $(\text{HBO})_3$ + gem.Vers.Nr. 5; • gem.Vers.Nr. 4
s. Tab. 3

Analytische und experimentelle Daten:

Analysiert wurden die entstandenen Produkte durch Vergleich mit Literatur-IR-Spektren(89, 90, 95). Das IR-Spektrum zeigte in keinem Fall OH-Banden, die auf die Bildung oder Gegenwart von H_2O bzw. $(\text{HO})_3\text{B}$ hindeuten würden.

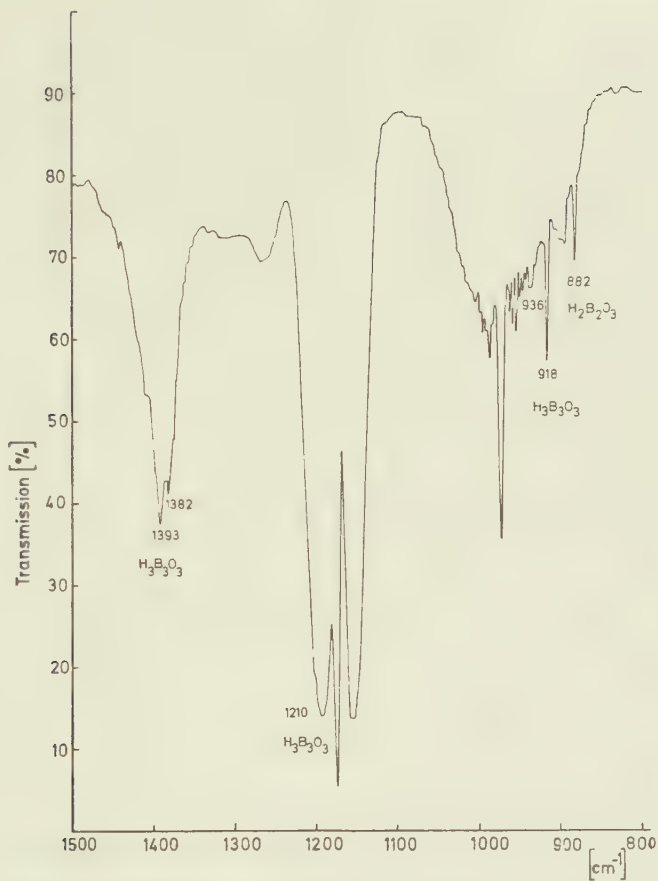


Abb. 52: zeigt IR-Spektrum der Umsetzung Nr. 4 von B_2H_6 mit O_2
(unbeschriftete Banden zeigen B_2H_6)

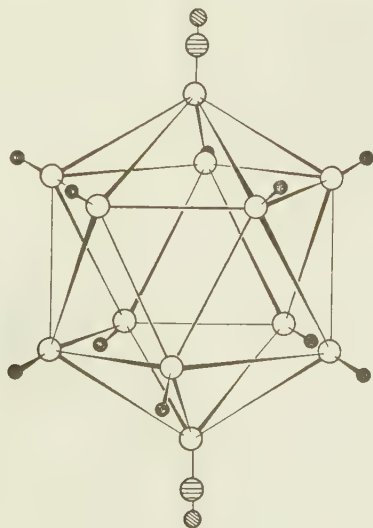
Vers. Nr.	B_2H_6 [Torr]	O_2 [Torr]	Δp B_2H_6 [Torr]	$H_2B_2O_3$ [Torr]	$H_2B_3O_5$ [Torr]	Laserleistung, [Watt]	Bestrahlungs- zeit [min]	Bemerkungen
1	50	10	0	-	-	6.2	30	-
2	200	Spuren	40	-	Spuren	4.5	30	B_5H_9 -Bildung
3	200	15	30	-	13	6.5	30 sec.	schnelle Reaktion
4	200	40	100	1	22	6.5	30 "	weißer Niederschlag
5	250	20	120	Spuren	15	6.5	30 "	"
6	250	20	240	-	-	7.2	10 "	lila Luminiszenz
7	250	50	280	-	-	5	1 "	schwarzer Niederschlag
8	350	100	350	-	-	5	1 "	Kettenreaktion
9	140	20	20	4	10	2	10 min	schwarzer Niederschlag
10	140	30	10	-	9	1.5	10 sec.	Explosion der Zelle
11	140	60	140	-	-	1.2	1 "	langsam. Reaktion
								schnelle Reaktion
								Kettenreaktion

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen der Umsetzung von B_2H_6 mit O_2

6.1.3 Reaktionen von Diboran mit Kohlenmonoxid

Reaktionen von Diboran mit Kohlenmonoxid sind mehrfach untersucht. Schon 1937 berichtet Schlesinger(91), daß B_2H_6 mit CO bei $100^\circ C$ unter 20 atm. Druck zu BH_3CO reagiert. Dieses Produkt zerfällt unter Normalbedingungen weitgehend in die Ausgangskomponenten. Setzt man dagegen B_2H_6 und CO in THF-Lösung mit $NaBH_4$ als Katalysator um, so erhält man in guter Ausbeute Trimethylboroxin $(MeBO)_3$ (92). Nachdem, wie in Abschnitt 6.1.2 gezeigt, die laserinduzierte Reaktion von B_2H_6 mit O_2 zu Boroxin führt, lag es nahe, zu untersuchen, ob eine B_2H_6/CO -Mischung unter Laserbedingungen zu einem ähnlichen Produkt führt. Dies ist allerdings nicht der Fall. Eine Analyse der Endprodukte nach der Bestrahlung mit der Laserlinie R(16) 00^0 $1-10^0$ zeigt neben B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$, BH_3CO noch $1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2$. Dieses Closo-System besteht aus einem Borikosaeder, an dessen entgegengesetzten Spitzen je eine CO-Gruppe an das Boratom gebunden ist.

Abb. 33: $1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2$



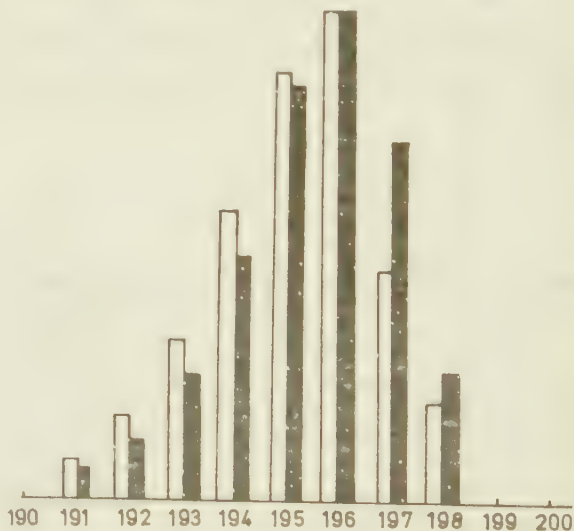
Analysiert und charakterisiert werden konnte diese Verbindung mittels Massen- und NMR-Spektrometrie. Durch diese laserinduzierte Reaktion ist $1,12 \text{ B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO})_2$ wesentlich leichter zugänglich geworden. Das herkömmliche Verfahren geht von $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ aus, das mit CO unter einem Druck von 1000 atm. und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator mehrere Stunden umgesetzt wird(93).

Analytische und experimentelle Daten:

BH_3CO (94), B_5H_9 (95), $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (96)* wurden durch Vergleich mit Literatur-IR-Spektren identifiziert, $1,12 \text{ B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO})_2$ konnte neben $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ nicht im IR-Spektrum identifiziert werden. $1,12 \text{ B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO})_2$ wurde durch Vergleich von gefundenen und berechneten Isotopenmuster massenspektroskopisch analysiert (vgl. Abb. 54). BH_3CO , B_5H_9 und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ wurden ebenfalls im Massenspektrum gesehen.

Abb. 54:

Massenspektrum von
 $1,12 \text{ B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO})_2$
aufgenommen bei
20 eV (ausgezogene
Säulen gefundenes
Isotopenmuster,
blanke Säulen theo-
retisches Isotopen-
muster)



Charakteristische IR-Banden liegen für BH_3CO bei 2180 cm^{-1} , für B_5H_9 bei 900 und 1410 cm^{-1} , für $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ bei $718, 816, 858, 920, 958, 1570, 2566$ und 2613 cm^{-1} .

Im 70 eV Spektrum wurden neben dem Molekülpeak bei 198 auch die Bruchstücke M-CO und M-2 CO aufgefunden.

Bestätigt wurde das Molekül $B_{12}H_{10}(CO)_2$ durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie zugleich konnte die Stellung der CO-Gruppen in 1,12-Stellung bestimmt werden aufgrund eines symmetrischen Dubletts bei 12,3 ppm (Et_2OBF_3) und durch die Kopplungskonstante $J = 152 \text{ Hz}(93)$, ein Singulett bei 22,9 ppm, das noch zu 1,12 $B_{12}H_{10}(CO)_2$ gehören würde, konnte nicht gesehen werden, da an der gleichen Stelle auch Signale von $B_{10}H_{14}$ liegen. Einem eventuell entstandenen 1,7 $B_{12}H_{10}(CO)_2$ konnte kein Signal zugeordnet werden.

B_2H_6 [Torr]	Δp B_2H_6 [Torr]	CO [Torr]	Produkte [Torr]	Analyse d. Produkte	Laserleistung [Watt]	Bestrahlungszeit [min]
250	150	250	BH_3CO (4-5 $\approx$ 1.5%) B_2H_6 (15 $\approx$ 25%) $B_{10}H_{14}$ } $\approx$ 75% $B_{12}H_{10}(CO)_2$	IR, MS IR, MS IR, MS MS	-8	30
200	130	300	BH_3CO (6-7 $\approx$ 3%) B_2H_6 (20 $\approx$ 58%) $B_{10}H_{14}$ } $\approx$ 50% $B_{12}H_{10}(CO)_2$	IR, MS IR, MS IR, MS MS	-10	30
11 / 200 Vorrat	-	11 / 200 Vorrat	$i_{112} B_{12}H_{10}(CO)_2$ - 10mp	NMR	10-12	300

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen der Umsetzung B_2H_6/CO

6.1.4 Reaktion von Diboran mit Borhalogeniden

Die CO_2 -laserinduzierte Umsetzung von B_2H_6 mit Borhalogeniden BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) führt, wie in Abb.23 gezeigt, zu HBF_2 , HBCl_2 , $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $2\text{-B}_5\text{H}_8\text{Cl}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$, HBBR_2 , $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$, $2\text{-B}_5\text{H}_8\text{Br}$, B_5H_9 und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. Von diesen Produkten sind $2\text{-B}_5\text{H}_8\text{Cl}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$ und $2\text{-B}_5\text{H}_8\text{Br}$ durch Umsetzen von B_2H_6 und BCl_3 bzw. BBR_3 bisher nicht synthetisiert worden.

Wie Cueilleron und Bouix zeigten, führt die thermische Umsetzung von B_2H_6 und BF_3 bei 100°C zu HBF_2 , von B_2H_6 und BBR_3 bzw. BCl_3 zu $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$, HBBR_2 und HBr bzw. zu $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$, HBCl_2 und HCl (98,99). Das bei der laserinduzierten Reaktion zusätzlich entstandene $2\text{-B}_5\text{H}_8\text{Cl}$ wird aus B_5H_9 und Cl_2 in der Gasphase(100) bzw. aus $1\text{-B}_5\text{H}_8\text{Br}$ und AlCl_3 (101) in geringer Ausbeute erhalten. $\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$ gewinnt man durch eine Halogenierung von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ unter Friedel-Crafts-Bedingungen(102). Das bromierte Produkt $2\text{-B}_5\text{H}_8\text{Br}$ kann man erhalten durch radikalische Bromierung von B_5H_9 (100) oder durch Umlagerung von $1\text{-B}_5\text{H}_8\text{Br}$ in das thermodynamisch stabilere $2\text{-B}_5\text{H}_8\text{Br}$ mittels AlBr_3 (101). Ein fundierter Mechanismus für die laserinduzierten Reaktionen kann nicht vorgeschlagen werden, Untersuchungen darüber sind bereits im Gange(105).

Identifiziert wurden die Halogenborane massenspektroskopisch über ihre Molmassen und ihre Isotopenmuster. Ein Vergleich von Literatur-IR- und NMR-Daten führt zur angegebenen Stellung des Substituenten X in $\text{B}_5\text{H}_8\text{X}$ (103,104). Die Stellung des Cl in $\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$ muß offen bleiben, da die IR- und NMR-Daten keine klare Differenzierung der Isomeren erlauben(172,173).

Analytische und experimentelle Daten:

Abb.35 zeigt die berechneten und gefundenen Isotopenmuster der Moleküle $\text{B}_5\text{H}_8\text{Cl}$, $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$ und $\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$. Die Differenzen zwischen be-

rechnetem und gefundenem Isotopenmuster beruhen auf H-Fragmentierung, die selbst im Nieder-eV-Bereich noch auftritt. Gleichzeitig wurden im Massenspektrum B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$, $HBFe_2$, $HBCl_2$, $HBBr_2$, B_2H_5Br , HCl und HBr gefunden und aufgrund ihres Molekülpeaks und ihrer Isotopenmuster identifiziert.

Die IR-Spektren erlauben durch Vergleich mit Literatur-Spektren die Identifizierung - teilweise mit ungefährrer Mengenbestimmung - von $HBFe_2$ (106), $HBCl_2$ (109) und HBr . Ferner deuten die IR-Absorptionslinien bei $\tilde{\nu} = 635$ (Sch), 890(m), 1019(Sch), 1393(schw), 2622(m) cm^{-1} im Falle des BrB_5H_8 auf eine 2-Stellung des Br hin(105)*.

Da eine Bestimmung des Cl-Substituenten im IR Spektrum nicht möglich war, wurde durch einen Dauerversuch in einer Umlaufapparatur B_5H_8Cl soweit angereichert, daß ein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Hierbei zeigen sich nur Signale, die auf 2- B_5H_8Cl hinweisen. Die intensivsten sind ein Dublett bei 12,5 ppm ($J = 177$ Hz). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten(104)**. Die restlichen Signale sind im wesentlichen von $B_{10}H_{14}$ - und $B_{10}H_{15}Cl$ -Signalen überdeckt. Da aber die Existenz des Moleküls ClB_5H_8 im Massenspektrum eindeutig nachgewiesen worden ist, ist das Dublett bei 12,5 ppm ein guter Hinweis auf die 2-Stellung des Chlors.

* Vgl. Literaturdaten für 2- BrB_5H_8 bei $\tilde{\nu} = 659, 887, 1020, 1595, 2620 cm^{-1}$

** Vgl. NMR-Literaturdaten für 2- $Cl-B_5H_8$ bei 50,9 ppm ($J=179Hz$), -0,1 ppm 12,4 ppm ($J=177Hz$), 19,9 ppm ($J=170Hz$)

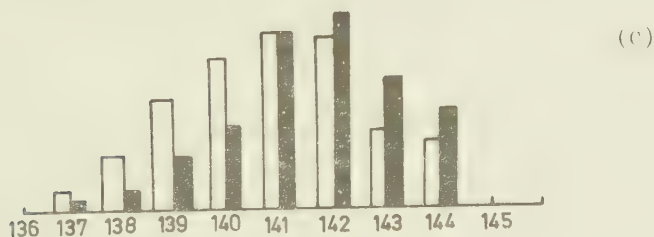
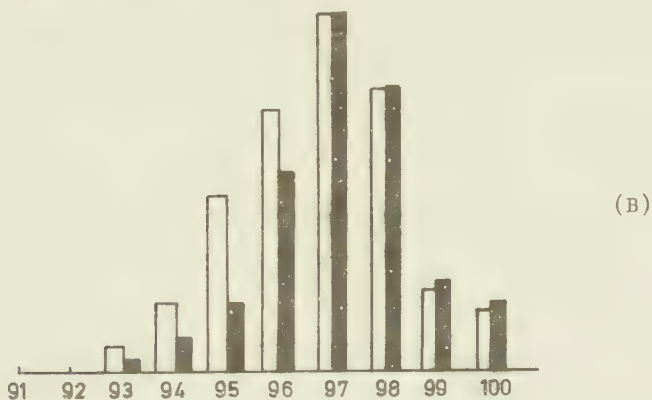
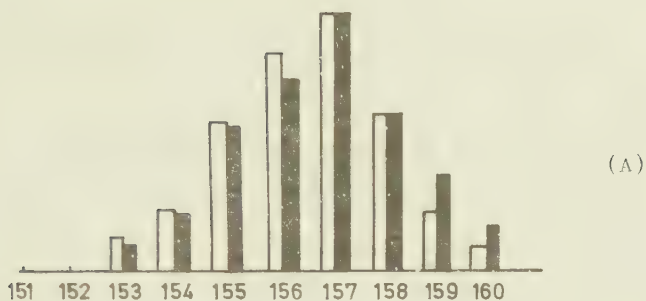


Abb. 35: Vergleich von experimentellen Massenspektren (ausgezogene Säulen) von $B_{10}H_{13}Cl$ (A), B_5H_8Cl (B) und B_5H_8Br (C) mit berechneten (blanke Säulen bei 13 eV A,B und 15 eV C)

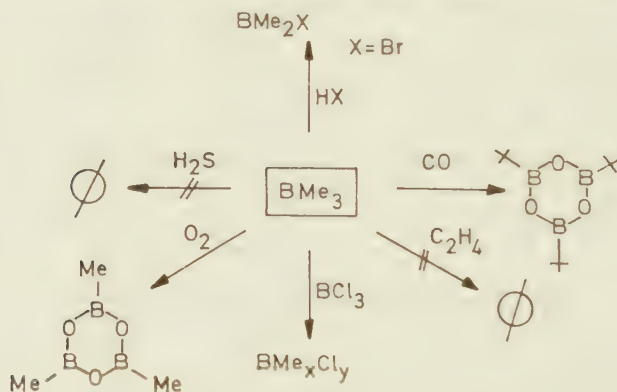
B_2H_6 [Torr]	Δp B_2H_6 [Torr]	BF_3 [Torr]	Δp BF_3 [Torr]	Produkte [Torr]	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	Laserleistg. [Watt]	Bestrahlungs- zeit [min]	Analyse
150	50	60	20	BF_2 B_5H_9 $B_{10}H_{14}$	972	5-7	30	IR, MS (100)
150	20	60	1-2	BF_2 B_7H_9	972	2	5	IR IR
		BCl_3	Δp BCl_3					
40	25	40	10	B_2Cl B_7H_9 $B_{10}H_{14}$	940	5	30	IR (107) IR IR IR
170	110	60	40	BF_2 B_7H_9 $B_{10}H_{14}$ B_2H_5Cl $B_{10}H_{15}Cl$				MS
200		50 in 21 Vorrat	-	$2-ClB_7H_9$ einige mg	940	5	150	NMR

B_2H_6 [Torr]	Δp B_2H_6 [Torr]	BBr_3 [Torr]	Δp BBr_3 [Torr]	Produkte [Torr]	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	Laserleistg. [Watt]	Bestrahlungs- zeit [min]	Analyse
150	100	10	-	HBB $_2$ B_2H_5Br B_5H_9 $B_{10}H_{14}$ 2 B_5H_8Br	970	5-7	30	MS MS MS MS MS IR
150	70	Vorrat	-	HBB $_2$ B_2H_5Br B_5H_9 $B_{10}H_{14}$ 2 B_5H_8Br HBr	970	5-7	30	MS MS MS/IR MS MS/IR MS/IR

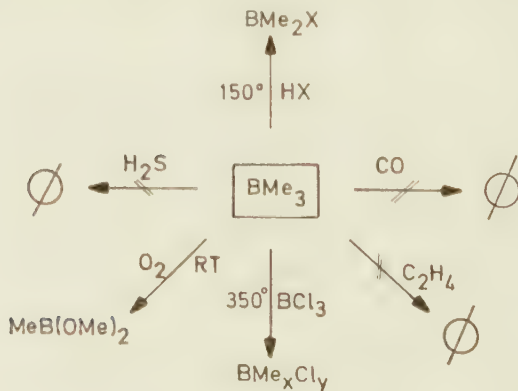
Tabelle 5: Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von B_2H_6 mit BX_3

6.2 Umsetzungen mit Trimethylboran

Als zweites Molekül, das sich aufgrund seiner IR-Absorption für Untersuchungen mit einem CO_2 -Laser eignet, bietet sich BMe_3 an. Eingestrahlt wird dabei in die CH_3 -rocking-Schwingung des BMe_3 bei $970,5 \text{ cm}^{-1}$ mit der Laserlinie $\text{R}(12)00^0$ $1\text{-}10^0$. Die IR-Laser-induzierten Reaktionen, die an diesem Molekül durchgeführt wurden zeigt Schema 4, entsprechende thermische Reaktionen Schema 5



Schema 4: Laserinduzierte Reaktionen mit BMe_3



Schema 5: Thermisch-induzierte Reaktionen des BMe_3

6.2.1 Reaktion von Trimethylboran mit Sauerstoff

Die Reaktion von BMe_3 mit O_2 führt zu den bereits bekannten Produkten $(\text{MeBO})_3$, CH_3OH , C_2H_4 und C_2H_6 . $(\text{MeBO})_3$ konnte bisher nicht auf vergleichbarem Wege hergestellt werden; denn bei der Oxidation von an der Luft selbstentzündlichem BMe_3 mit Luft oder O_2 , die eventuell sogar explosionsartig verlaufen kann, liefert eine Radikalkettenreaktion Me_2BOOMe über MeB(OMe)_2 letztlich B(OMe)_3 (109). Das Boroxin erhält man jedoch aus B_2O_3 und BMe_3 bei 300°C und 20 atü (108), durch Hydrolyse von Hexamethylborazol sowie neuerdings auch durch Umsetzung von B_2H_6 und CO (92).

Über den Mechanismus der IR-Laser-induzierten Reaktion kann man nur Vermutungen anstellen. Möglich wäre, daß ebenso wie beim Grundzustandsmolekül der primäre Schritt die Bildung eines $\text{Me}_2\text{BO}_2\text{Me}$ -Moleküls ist, das aber nicht zu MeB(OMe)_2 umlagert, sondern sich als hochschwingungsangeregtes Molekül zu MeBO zersetzt und anschließend zu $(\text{MeBO})_3$ trimerisiert. Ein Hinweis hierfür könnte auch die Bildung von CH_3OH sein. Ein Abfangen von MeBO durch Zugabe von z.B. C_2H_4 , das diesen Mechanismus durch Einbau in den 6-Ring belegen könnte, ist bisher nicht gelungen. Die Möglichkeit, daß BMe_3 durch Laseranregung "nur" sehr stark aufgeheizt wird und deshalb einen bisher nicht gekannten Reaktionsweg einschlägt, kann ausgeschlossen werden, da bei diesen Reaktionen mit einem Überschuß an BMe_3 gearbeitet wurde und Carborane als Pyrolyseprodukte des BMe_3 nicht gefunden wurden (110). Dies spricht dafür, daß die Gastemperatur 470°C nicht erreicht.

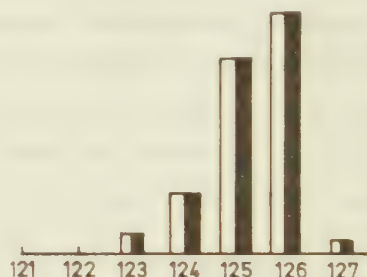
Analytische und experimentelle Daten:

Da man mit einem großen Überschuß an BMe_3 arbeiten muß, demzufolge eine Druckverbreiterung der Banden gegeben ist, lassen sich IR-

spektroskopisch die Endprodukte nicht zuordnen. Eine Trennung der Produkte z.B. durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum ist aufgrund der geringen Ausbeute bisher nicht gelungen.

Massenspektroskopisch sind die gefundenen Produkte jedoch eindeutig nachzuweisen. Abbildung 36 zeigt den Molekül-Peak des Hauptproduktes $(\text{MeBO})_3$.

Abb. 36: Massenspektrum von $(\text{MeBO})_3$ bei 15 eV (ausgezogene Säulen experimentelle Isotopenmuster; blanke Säulen berechnete Isotopenmuster)



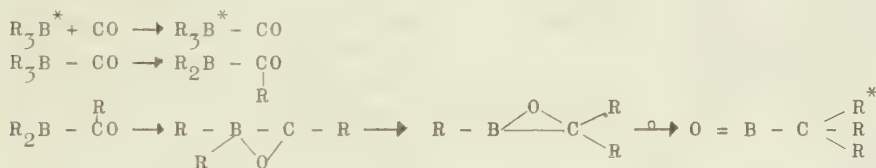
BMe_3 Δp BMe_3 O_2 C_2H_4 Δp C_2H_4 Laser- Bestrahlgs. Produkte Analyse
[Torr] [Torr] [Torr] [Torr] [Torr] [Watt] zeit
[min]

170	10	10		-	5-6	60	$(\text{MeBO})_3$	MS
							C_2H_4	MS
							CH_3OH	MS
							C_2H_6	MS
180	15	10	-		-	50	$(\text{MeBO})_3$	MS
							C_2H_4	MS
							CH_3OH	MS
							C_2H_6	MS
80	10	5	150	0	5-8	90	$(\text{MeBO})_3$	MS
							C_2H_4	MS
							CH_3OH	MS
							C_2H_6	MS

Tab. 6: Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von BMe_3 mit O_2 bei $\bar{\nu} = 970 \text{ cm}^{-1}$

6.2.2 Reaktion von Trimethylboran mit Kohlenmonoxid

Die Umsetzung von Boralkylen mit CO ist eine bekannte Reaktion, die unter extremen Bedingungen (700-1000 atü) zu Boroxinen $(R_3CBO)_3$ führt(111,112). Eine ähnliche Reaktion kann man auch bei der Umsetzung von laserangeregtem BMe_3 und CO feststellen, die zu dem bisher nicht bekannten $(Me_3CBO)_3$ führt. Als Mechanismus kann man sich auch für die laserinduzierte Reaktion den für die thermische Reaktion postulierten vorstellen.



Dieser Mechanismus wird durch Schwingungsanregung unterstützt. Im ersten Schritt wird nämlich durch V-Anregung die Acidität des BMe_3 erhöht und somit die Addukt-Bildung begünstigt. In den darauffolgenden Schritten wird in einem angeregten BMe_3 mit Sicherheit die Methylgruppenwanderung erleichtert. Dies hat zur Folge, daß zur Bildung dieser Verbindung im Gegensatz zur thermischen Reaktion "Normalbedingungen" genügen. Identifiziert und charakterisiert wurde das Tris(tert.-butyl)boroxin durch Massen-, IR- und NMR-Spektroskopie sowie durch Vergleich dieser Daten mit einem durch Hydrolyse von $(Me_3CB)_3S_2$ hergestellten Vergleichsprodukt.

Analytische und experimentelle Daten:

$(Me_3CBO)_3$ wurde massenspektroskopisch aufgrund seines Isotopen- und Abbaumusters identifiziert und charakterisiert (siehe Abb.36).

* Nach einer Privatmitteilung von Pelter erfordert die 1,2 Umlagerung eines Acylborans zum Oxaboracyclopropan wenig Energie.

Die bis dahin unbekannte Verbindung $(\text{Me}_3\text{CBO})_3$ wurde unabhängig davon durch Hydrolyse von $(\text{Me}_3\text{CB})_3\text{S}_2$ gemäß (113) hergestellt und massenspektroskopisch untersucht. Durch Anreicherung in einer Umlaufapparatur konnte soviel $(\text{Me}_3\text{CBO})_3$ hergestellt werden, daß die Menge für ein NMR-Spektrum ausreichte. Das ^{11}B -Spektrum zeigt ein Singulett bei -33,7 ppm, das ^1H -Spektrum ein Singulett bei -1,1 ppm. Diese Werte sind typisch für derartige Verbindungen(175).

BMe_3 [Torr]	Δp BMe_3 [Torr]	CO [Torr]	Produkte	Analyse	Laser leistg. [Watt]	Bestrahlg. zeit [min]
200	30	200	$[(\text{CH}_3)_3\text{CBO}]_3$	MS	14	120
11 Vorrat 250	-	11 Vorrat 250	$[(\text{CH}_3)_3\text{CBO}]_3$	NMR, MS, IR Vergleichs- spektren	16	1200

Tab.7: Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von BMe_3 mit CO bei $\bar{\nu} = 970 \text{ cm}^{-1}$

6.2.3 Reaktionen von Trimethylboran mit H_2S und C_2H_4

Reaktionen von BMe_3 (100-300 Torr) mit C_2H_4 (50-400 Torr) bzw. H_2S (80-350 Torr) finden bei einer Laserleistung bis zu 10 Watt nicht statt.

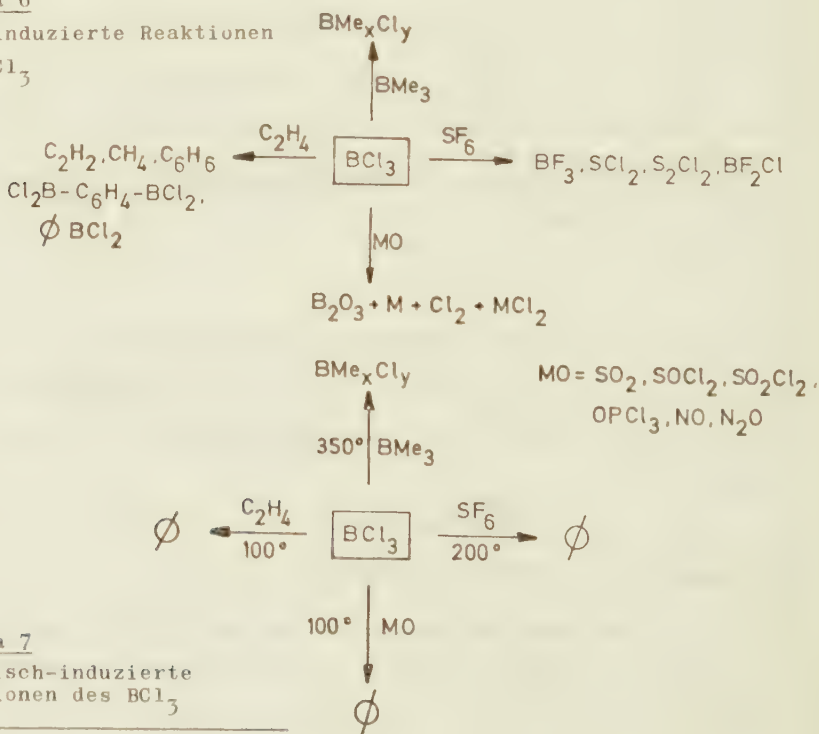
6.3 Umsetzungen mit Bortrichlorid

Als drittes Molekül zum Studium IR-laserinduzierter Reaktionen diente BCl_3 . Eingestrahlt wird dabei in die entartete ν_3 -Schwingung von BCl_3 bei $\bar{\nu} = 944 \text{ cm}^{-1}$ mit der Laserlinie $\text{P}(20)00^0 1-10^0 0$. Dabei

tritt eine von Druck und Laserleistung abhängige Lumineszenz auf, die bereits Anlaß mehrerer Publikationen war (siehe 2). Ferner wurde dieses Molekül - wie bereits unter 2 und 3 erwähnt - für die ersten publizierten laserinduzierten Reaktionen eingesetzt. Da BCl_3 bis zur Dissoziation angeregt werden kann, steht mit einem so erzeugten BCl_2 -Radikal ein Teilchen zur Verfügung, das vielfach zur Reaktion gebracht werden kann. Das folgende Reaktionsschema zeigt neue Reaktionsmöglichkeiten des angeregten BCl_3 (vgl. Schema 6). Ihnen stehen zum Vergleich die "thermischen" Reaktionen des Schemas (7) gegenüber.

Schema 6

Laserinduzierte Reaktionen
von BCl_3



Schema 7

Thermisch-induzierte
Reaktionen des BCl_3

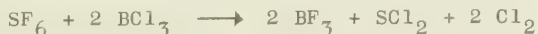
vgl. 8

6.3.1 Reaktion von Bortrichlorid mit Schwefelhexafluorid

Reaktionen am SF_6 -Molekül sind nahezu unbekannt. Dies liegt an der kinetischen Stabilität des hochsymmetrischen SF_6 , das einen elektrophilen Angriff kaum zuläßt. Einzig die Umsetzung von SF_6 mit SO_3 bzw. AlCl_3 führt bei ungefähr 200°C zu einer Zerstörung der Koordinationssphäre des SF_6 , nicht dagegen ein Angriff von BCl_3 (114,115).

Bestrahlt man dagegen eine Mischung von SF_6/BCl_3 mit CO_2 -Laserslicht, so führt dies zu BF_3 , SCl_2 , Cl_2 und geringen Mengen BFCl_2 und BF_2Cl . Da sowohl BCl_3 als auch SF_6 (116) bei 944 cm^{-1} absorbieren, erhebt sich die Frage, ob die Reaktion von angeregtem SF_6 oder angeregtem BCl_3 ausgeht. Sollte von SF_6 die Reaktion ausgehen, so muß es aufgrund der Anregung entweder gespalten sein oder seine Geometrie so verändert haben, daß eine Reaktion erleichtert wird. Da in diesem Fall die kinetische Stabilität des thermodynamisch wenig stabilen Moleküls aufgehoben wäre, sollte auch eine Reaktion mit anderen Verbindungen wie Cl_2 , vor allem aber mit H_2 und HCl möglich sein (117). Wie das Experiment zeigt, findet aber keine Reaktion zwischen angeregtem SF_6 und den genannten Molekülen unter den gegebenen Bedingungen statt. Daher liegt es nahe, die hohe Reaktivität des angeregten BCl_3 für die Reaktion mit SF_6 verantwortlich zu machen.

Über den Mechanismus der Reaktion läßt sich noch nichts aussagen. Die Stöchiometrie der reagierenden Produkte SF_6 und BCl_3 verhält sich etwa wie 1:2 unabhängig von den Ausgangskonzentrationen, was der Reaktion



entsprechen könnte.

Ferner setzt die Reaktion erst bei einer Mindestlaserleistung von 6 Watt ein. Die vielfach in geringen Mengen gebildeten Moleküle BFCl_2 und BF_2Cl können auf 2 Wegen entstanden sein, die nicht unterschieden werden können. Einmal könnte gebildetes BF_3 mit BCl_3 in einer Gleichgewichtsreaktion langsam zu BFCl_2 und BF_2Cl reagieren gemäß:



Zum anderen können diese Verbindungen als Zwischenprodukte der Reaktion $\text{BCl}_3 + \text{SF}_6 \longrightarrow \text{BF}_3 + \dots$ aufgefaßt werden. Hierbei ist zu beachten, daß sowohl BFCl_2 wie BF_2Cl keine Absorptionslinien im Bereich der CO_2 -Laserstrahlung bei 940 cm^{-1} haben und somit nicht mehr angeregt werden können, d.h. daß eine weitere Reaktion von BFCl_2 und BF_2Cl nur mit angeregten Bruchstücken von BCl_3 möglich ist, etwa gemäß



Die Zwischenprodukte BFCl_2 und BF_2Cl treten nicht auf bei einem deutlichen Überschuß von SF_6 .

Analytische und experimentelle Daten:

BF_3 , BF_2Cl und BFCl_2 können IR-spektroskopisch eindeutig aufgrund von Vergleichsspektren identifiziert werden* (117,118). Mengenangaben können aus den IR Spektren wegen Überlagerung der Banden nicht gemacht werden. Dennoch ist es aufgrund der Stöchiometrie der Produkte SF_6 und BCl_3 naheliegend, daß die Reaktionsprodukte nahezu quantitativ BF_3 , SCl_2 und Cl_2 sind.

* Identifiziert wurde BF_3 an Hand von Banden bei 691,718,1455,1504, 2907,5008 cm^{-1} ; BFCl_2 an Hand von Banden bei 1051,1355,1312 cm^{-1} ; BF_2Cl an Hand von Banden bei 604,629,1200,1243 cm^{-1} .

BCl_3 [Torr]	$\Delta p \text{BCl}_3$ [Torr]	SF_6 [Torr]	$\Delta p \text{SF}_6$ [Torr]	Laserleistg. [Watt]	Bestrahlungs- zeit [min]	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	Produkte	Analyse
40-50	0	200	0	5	30	938	-	IR
50	2	160	0	6	60	938	-	IR
40	40	400	20	6	180	938	$\text{BF}_3, \text{SCl}_2, \text{S}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}_2$	IR, NS
150	60	110	30	6	30	938	$\text{BF}_3, \text{SCl}_2, \text{S}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}_2, \text{BFCl}_2, \text{BF}_2\text{Cl}$	IR, NS
190	60	28	27	6	60	938	$\text{BF}_3, \text{SCl}_2, \text{S}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}_2, \text{BFCl}_2, \text{BF}_2\text{Cl}$	IR, MS
250	100	45	41	6	120	938	$\text{BF}_3, \text{SCl}_2, \text{S}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}_2, \text{BF}_2\text{Cl}, \text{BFCl}_2$	IR, MS
H_2	$p\text{H}_2$							
100	-	400	0	6	-60	938	-	IR
400	-	100	0	6	-120	938	-	IR
Cl_2	$p\text{Cl}_2$							
50	-	200	0	7	120	938	-	IR
HCl	$p\text{HCl}$							
150	-	350	0	7	120	938	-	IR

Tabelle 8 : Reaktionsbedingungen für Reaktion von BCl_3 mit SF_6

Massenspektroskopisch konnten alle Produkte identifiziert werden, nämlich SCl_2 , S_2Cl_2 , BF_3 , BF_2Cl , BFCl_2 und Cl_2 . Abb. 58 zeigt die Massenspektren von SCl_2 und S_2Cl_2 , die im IR-Spektrum nicht erkannt wurden.

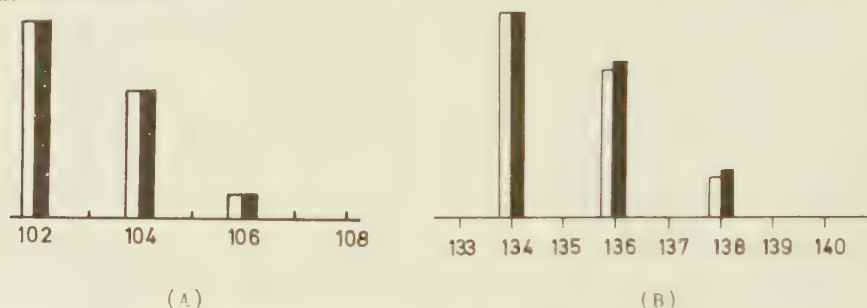
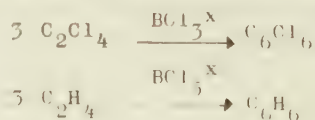


Abb. 58: Massenspektrum (15 eV) der Moleküle SCl_2 (A) und S_2Cl_2 (B) (ausgezogene Säulen experimentelles Isotopenmuster, blanke Säulen berechnetes Isotopenmuster)

6.3.2 Reaktion von Bortrichlorid mit Äthylen

Die Reaktion von BCl_3 mit C_2H_4 hängt von der Laserleistung ab. Eingestrahlt wird jeweils mit der Laserlinie $\text{P}(20)00^0_1 - 10^0_0$ (940 cm^{-1}). Dabei ist zu beachten, daß sowohl BCl_3 wie C_2H_4 durch diese Linie angeregt werden. Strahlt man nun mit einer Laserleistung ein, durch die die Lumineszenz des BCl_3 noch nicht erzeugt wird, dann erhält man als Reaktionsprodukte C_4H_6 , CH_4 , C_2H_2 und C_6H_6 . Wie bereits von Cohen und Henry beschrieben, entstehen diese Produkte bis auf C_6H_6 allein schon bei der IR-Photolyse von C_2H_4 (30).

Die Bildung von C_6H_6 , die nur unter dem Einfluß von laserangeregtem BCl_3 erfolgt, erinnert an die "Trimerisierung" von C_2Cl_4 zu C_6Cl_6 , zumal sich auch hier BCl_3 nicht durch SF_6 ersetzen läßt (siehe Kap. 7).



Setzt man das BCl_3 - C_2H_4 -Gemisch höheren Laserleistungen aus, d.h. Leistungen, bei denen die BCl_3 -Spaltung in Form einer Luminiszenz sichtbar wird, dann entstehen zusätzlich noch Phenylbordichlorid und geringe Mengen Bis(dichlorboryl)benzol. Diese zweite Reaktion beruht wohl auf einem radikalischen Angriff von $\text{BCl}_2^{\cdot}$ auf gebildetes C_6H_6 . Die unmittelbare Umsetzung von angeregtem BCl_3 mit C_6H_6 zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ wurde inzwischen auch von Karlov gefunden(37). Zusätzlich zu diesen Produkten entstand bei den erwähnten Reaktionen noch ein instabiles Nebenprodukt, das sich im IR-Spektrum durch eine kleine Bande bei $\bar{\nu} = 1607 \text{ cm}^{-1}$ zeigte und sich trotz mehrfacher Versuche im Massenspektrum nicht identifizieren ließ.

Analytische und experimentelle Daten:

Abb.39 zeigt die Massenspektren von Phenylbordichlorid und Bis(dichlorboryl)benzol.

Die übrigen Verbindungen wie C_2H_2 (119), CH_4 (119), C_6H_6 (120), C_4H_6 (119) und HCl (119)* konnten eindeutig durch IR-Spektroskopie identifiziert werden.

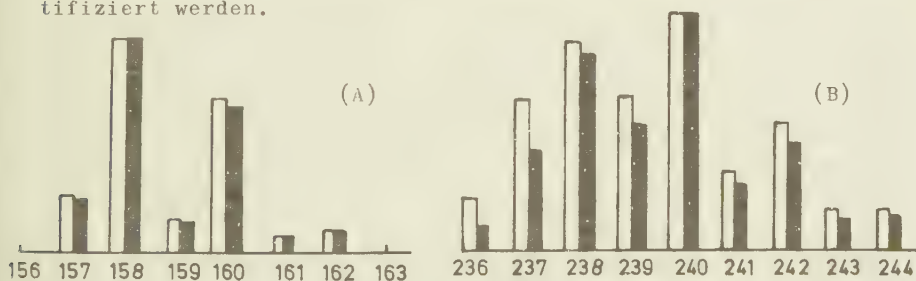


Abb.39: Massenspektren von $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ (A) und $\text{C}_6\text{H}_4(\text{BCl}_2)_2$ (B) (ausgezogene Säulen experimentelles Isotopenmuster, blanke Säulen berechnetes Isotopenmuster) bei 15 eV

Ein Thermolyseversuch von je 150 Torr BCl_3 und C_2H_4 im Bombenrohr bei 150° zeigte nach 30 min im IR keine Umsetzung.

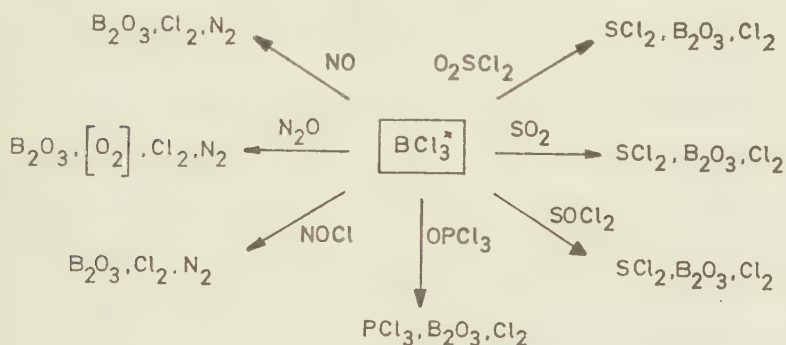
* Charakteristische Banden sind für C_2H_2 bei 731.5 cm^{-1} , für CH_4 bei 1307 cm^{-1} , für C_6H_6 bei 672.8 cm^{-1} , für C_4H_6 bei 910 cm^{-1} und für HCl bei 2600 cm^{-1} .

BCl_3 [Torr]	p_{BCl_3} [Torr]	$\frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{\text{BCl}_3}}$ [Torr]	Laserleistung, [Watt]	Bestrahlungs- zeit [min]	Produkte (Torr)	Analyse
200	150	250	10	15	C_2H_2 CH_4 C_6H_6 C_4H_6 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ HCl	30 60 10 Spuren MS MS
260	50	250	8.5	45	$\text{Cl}_2\text{B-C}_6\text{H}_4\text{-BCl}_2$ C_2H_2 C_6H_6 C_4H_8 CH_4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ $\text{BCl}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-BCl}_2$ HCl	MS IR, MS IR, MS IR, MS IR, MS 30 5-7 Spuren 30 MS MS MS
150	0	200	4	30	C_2H_2 C_6H_6 CH_4	IR, MS IR, MS IR, MS
250	0	100	5	30	C_2H_2 C_6H_6 CH_4	IR, MS IR, MS IR, MS
150	5	250	4.5	30	C_2H_2 C_6H_6 CH_4	IR, MS IR, MS IR, MS

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen für Reaktion von BCl_3 mit C_2H_4

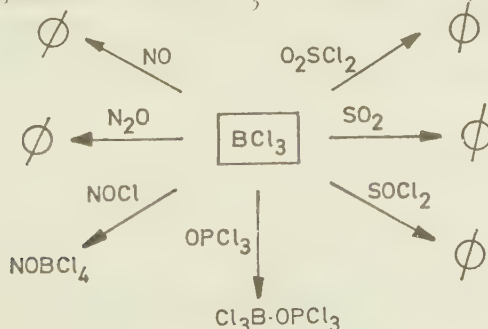
6.3.3 Reaktion von Bortrichlorid mit Oxiden

BCl_3 , das durch Einstrahlung in seine ν_3 -Schwingung mittels eines CO_2 -Lasers angeregt wird, reagiert mit NO , N_2O , SOCl_2 , SO_2Cl_2 und OPCl_3 zu B_2O_3 , Cl_2 und der sauerstofffreien Form der oben erwähnten Moleküle. Eine Übersicht gibt Schema (8), während Schema (9) die thermischen Reaktionen auflistet. Die laserinduzierten Reaktionen werden nachstehend eingehend diskutiert.



Schema 8: Laserinduzierte Reaktionen von BCl_3 mit MO

Umsetzungen von BCl_3 mit N_2O , SOCl_2 und SO_2Cl_2 , die unter thermischen Bedingungen bei 100° durchgeführt wurden, führten zu keiner Reaktion. Lediglich mit NO bei tiefen Temperaturen und mit OPCl_3 bei Raumtemperatur bildet BCl_3 ein Addukt (176, 177).



Schema 9: Thermische Reaktionen von BCl_3 mit MO

6.3.5.1 Reaktion von Bortrichlorid mit Stickstoffmonoxid

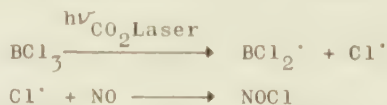
Die Desoxygenierung von NO durch BCl_3 könnte man auf eine Zersetzung des metastabilen NO in die Elemente zurückführen. Eine rein thermische Zersetzung von NO - in Gegenwart von schwingungsangeregtem BCl_3 , wobei BCl_3 lediglich die Funktion eines Warmebades hatte - ist aber aus verschiedenen Gründen auszuschließen.

Die Temperatur für eine thermische NO-Zersetzung beträgt mindestens 750°C (122, 123). Bei einer Bestrahlungsdauer von 50 min wäre es aus materialtechnischen Gründen unwahrscheinlich, daß über diese lange Zeit eine Temperatur von 750°C in der Zelle herrscht. Insbesondere spricht aber auch die Bildung von B_2O_3 für eine laserspezifische Reaktion, da BCl_3 unter Normalbedingungen nicht mit O_2 reagiert (52). Die Bildung von B_2O_3 wurde IR-spektroskopisch als $\text{B}(\text{OMe})_3$ nachgewiesen. Eine Hydrolyse von BCl_3 zu B_2O_3 - aufgrund von Verunreinigungen - kann ausgeschlossen werden, da das Massenspektrum nach der NO-Zersetzung nahezu keinen Sauerstoff zeigt, der bei der thermischen NO-Zersetzung in N_2 und O_2 entstehen müßte.

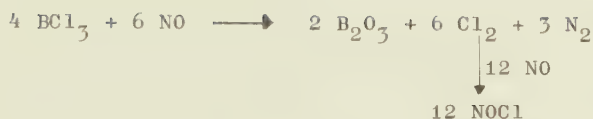
Als weiteres Reaktionsprodukt wird Cl_2 im Massenspektrum beobachtet. Dieses wird zum Teil durch Bildung von NOCl, das bekanntlich nach



entstehen kann, abgefangen. NOCl kann jedoch entsprechend der Ausbeute nicht als Konkurrenz zum NO-Zerfall betrachtet werden, etwa gemäß:



Aus den Ausbeuten kann man auf folgende Stöchiometrie der Reaktion schließen:



Bei einer derartigen Stöchiometrie beträgt das Verhältnis von NO-Verbrauch minus NOCl-Bildung zu BCl₃-Verbrauch 3 : 2. Dies konnte in mehreren Versuchen gezeigt werden. Gebildetes NOCl wird nach dem Verbrauch von NO ebenfalls zersetzt, wobei nicht gesagt werden kann, ob NO aus dem Gleichgewicht gemäß



entfernt wird oder NOCl direkt mit angeregtem BCl₃ reagiert. Ein abschließendes Argument gegen eine thermische Zersetzung von NO bei dieser Umsetzung ist die Reaktionsordnung des NO-Zerfalls. Die genau und häufig untersuchte NO-Zersetzung gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung(124); sie scheint bei den laserinduzierten Versuchen 1.Ordnung zu sein (siehe Abb.40). Allerdings waren die Versuchsbedingungen nicht optimal.

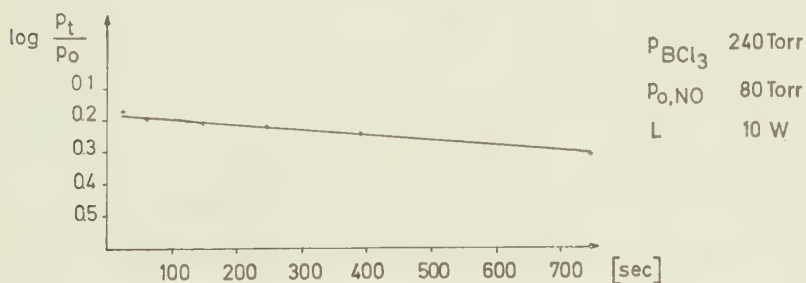


Abb. 40: Laserinduzierter Zerfall von NO

6.3.3.2 Reaktion von Bortrichlorid mit Distickstoffoxid

Ähnlich dem NO-Zerfall ist der von N_2O oft und genau untersucht worden. So wurde bei $100^\circ C$ keine Zersetzung von N_2O festgestellt (125). Ebenso ist bei $124^\circ C$ und 600 atü noch keine Zersetzung wahrnehmbar (126). Erst ab $652^\circ C$ sind N_2O -Zersetzungsreaktionen beschrieben (127). Diese Temperatur liegt nicht wesentlich unter der des NO-Zerfalls; dennoch führt diese Reaktion von N_2O mit schwingungsexzitertem BCl_3 wesentlich rascher zu N_2 , Cl_2 und B_2O_3 als die Reaktion mit NO. Gibt man zu BCl_3 die doppelte Menge an N_2O , so zersetzt es sich "explosionsartig" nach Eintritt des Laserstrahls in das Reaktionsgefäß in N_2 , Cl_2 , B_2O_3 und zusätzlich in O_2 .

Für diese Einleitung des explosionsartigen N_2O -Zerfalls mögen verschiedene Gründe verantwortlich sein. N_2O ist eine metastabile Verbindung ($N_2O \rightarrow N_2 + 1/2 O_2 + 19,61 \text{ kcal}$), d.h. nach Einsetzen der laserinduzierten Zersetzung wird soviel Energie in Form von Wärme frei, daß die Zersetzungstemperatur überschritten wird und N_2O von allein zerfällt. Dafür spricht, daß sich nahezu das gesamte N_2O umsetzt, selbst wenn BCl_3 als Reaktionspartner schon verbraucht ist. Da aber bei NO, das ebenfalls eine endotherme Verbindung ist ($2NO \rightarrow N_2 + O_2 + 45 \text{ kcal}$), keine explosionsartige Umsetzung beobachtet wurde, muß man nach weiteren Ursachen suchen. Möglicherweise wird der N_2O Zerfall katalysiert, der in vielen Fällen beschrieben ist (128-131). Hierbei handelt es sich jedoch um Metallkatalysatoren, die in unserem Falle auszuschließen sind. Was allerdings in dem beschriebenen System den Zerfall katalysieren könnte, wäre atomares bzw. molekulares Chlor, von dem bekannt ist, daß es den thermischen Zerfall ebenfalls fördert (132). Dies würde bedeuten, daß bei N_2O -Überschuß die Reaktion spezifisch durch BCl_3

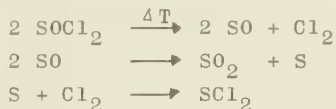
induziert wurde und anschließend aufgrund der freiwerdenden Wärme und des gebildeten Chlors von alleine ablaufen würde. Geht man mit der Laserenergie etwas zurück und setzt BCl_3 und N_2O im stöchiometrischen Verhältnis $< 2:3$ ein, dann erhält man in einer langsamen Reaktion nur B_2O_3 , Cl_2 , N_2 und kein O_2 , wie massenspektroskopisch nachgewiesen werden kann. Der Verbrauch von BCl_3 und N_2O verhält sich dabei wie 2:3.

6.3.3.3 Reaktion von Bortrichlorid mit Phosphoroxidtrichlorid

OPCl_3 reagiert mit BCl_3 zu einem 1:1 Addukt. Die thermische Zersetzung von OPCl_3 führt zu höheren Phosphorylchloriden(133). Setzt man OPCl_3 mit schwingungsangeregtem BCl_3 um, so erhält man PCl_3 , Cl_2 und B_2O_3 . Um eine vorzeitige Adduktbildung zu verhindern, wurde OPCl_3 während der Bestrahlung in geringen Mengen dem Reaktionsraum zugeführt. Ein Molekül PCl_5 , das sich aus PCl_3 und Cl_2 bilden müßte, wird im Massenspektrum nicht gefunden.

6.3.3.4 Reaktion von BCl_3 mit SOCl_2 , SO_2Cl_2 und SO_2

Die Umsetzungen von schwingungsangeregtem BCl_3 mit SO_2Cl_2 und SOCl_2 führen zu SO_2 , Cl_2 und SCl_2 . Die Bildung von SO_2 , Cl_2 und SCl_2 ließe den Schluß zu, daß es sich um eine rein thermische Reaktion handelt, da z.B. SOCl_2 glatt bei $T = 440^\circ\text{C}$ zu SO_2 und SCl_2 als Endprodukte verläuft(134,135), gemäß den Gleichungen:



Die Thermolyse von SO_2Cl_2 bei 275°C liefert nur SO_2 und Cl_2 (136). Das unter unseren Bedingungen gefundene SCl_2 und B_2O_3 könnte in

diesem Fall nicht mehr als Reaktionsprodukt eines thermischen Zerfalls erklärt werden. Daraus folgt, daß auch hier wieder eine laserinduzierte Reaktion vorliegen muß.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen kann nicht ausgeschlossen werden, daß SO_2 zunächst auf thermischem Wege entsteht und erst anschließend das gebildete SO_2 mit BCl_3 abreagiert. Diese Reaktion, nämlich die Umsetzung von BCl_3 mit SO_2 ist thermisch ebenfalls nicht bekannt(137).



Daß diese Reaktion mit laserangeregtem BCl_3 grundsätzlich möglich ist, wurde in einem weiteren Versuch gezeigt, in dem SO_2 mit BCl_3 umgesetzt wurde und gemäß



reagierte.

Aus den bisher gemachten Umsetzungen von schwingungsangeregtem BCl_3 mit den genannten Nichtmetalloxiden läßt sich ohne weitere Information noch nicht ein Reaktionsmechanismus ableiten.

Trotzdem kann man darüber einige Vermutungen anstellen:

Betrachtet man die Untersuchungen vom streng chemischen Standpunkt aus, so kann man davon ausgehen, daß bei schwingungsangeregtem BCl_3 die B-Cl-Abstände größer als im Grundzustand sind. Demzufolge sollte die Lewisacidität des BCl_3 erhöht sein. Das sollte aber zur Folge haben, daß BCl_3 mit Substanzen reagiert, gegenüber denen es im Grundzustand völlig inert ist. Für eine Säure-Base-Wechselwirkung würde auch die erhöhte Reaktivität des N_2O sprechen. Der N-O-Abstand im NO ist mit $1,14 \text{ \AA}$ eindeutig geringer als der des N_2O mit $1,19 \text{ \AA}$. Ein größerer N-O-Abstand bedeutet aber größere Ladungstrennung und

somit erhöhte Basizität des Sauerstoffs.

Weiter ist in einigen Fällen die Triebkraft für die beobachtete Reaktion sicher im exothermen Verlauf, bzw. der hohen Bildungs-enthalpie von B_2O_3 zu suchen.

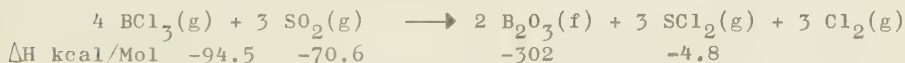
Durch Schwingungsanregung wird die Aktivierungsenergie E_A herabgesetzt. Die Folge ist, daß die an sich exotherme Reaktion auf Grund einer niedrigeren Energieschwelle kinetisch schneller ablaufen kann. Energiebilanzen der aufgeführten Reaktionen zeigt Tabelle 10:



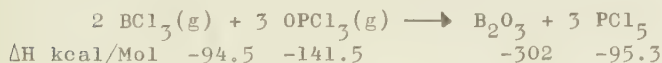
$$\sum \Delta H = 20.2$$



$$\sum \Delta H = 38.4$$



$$\sum \Delta H = -23.6$$



$$\sum \Delta H = 25.6$$



$$\sum \Delta H = -172.8$$



$$\sum \Delta H = -166.4$$

Tabelle 10: Energiebilanzen

Analytische und experimentelle Daten:

Die eingesetzten Verbindungen O_2SCl_2 , $OSCl_2$ und $OPCl_3$ wurden massenspektroskopisch auf ihre Reinheit insbesondere auf Abwesenheit von SCl_2 bzw. PCl_3 untersucht.

SCl_2 und PCl_3 lassen sich eindeutig im Massenspektrum in Abwesenheit von $OSCl_2$, O_2SCl_2 und $OPCl_3$ nachweisen, da diese Verbindungen keine Bruchstücke $M - O$ zeigen (siehe Abb.41).

Die Analyse von B_2O_3 erfolgte einmal IR-spektroskopisch, zum anderen wurde es als $B(OMe)_3$ nachgewiesen. Von den schweren flüchtigen Substanzen wie $OSCl_2$, O_2SCl_2 und $OPCl_3$ wurden jeweils mehrere Milliliter in einen Vorratsarm gebracht, der mit der Reaktionszelle durch einen Hahn verbunden war. Dadurch konnte während der ganzen Reaktion ein konstanter Druck gewährleistet werden. Nach der Reaktion konnte das Vorratsgefäß von der Reaktionszelle getrennt werden und das entstandene Produkt allein massenspektroskopisch vermessen werden.

Die thermischen Versuche wurden bei $150^{\circ}C$ mit 150 Torr BCl_3 und 80 Torr NO , 90 Torr N_2O , 2 ml $OSCl_2$ und 2 ml O_2SCl_2 durchgeführt. Hierbei zeigte sich nach 30 min keine Reaktion im IR.

Nr. der Einstrahlung.	BCl_3 [Torr]	$\Delta p \text{ BCl}_3$ [Torr]	NO [Torr]	$\Delta p \text{ NO}$ [Torr]	NOCl Bildung [Torr]	$\Delta p \text{ NO}$ - p_{NOCl}	Δp : BCl_3	Bestrahlungs- zeit [min]	Laserleistg. [Watt]
1)	120	65	200	135	45		1.9	30	10-12
2)	110	70	230	170	60		1.57	30	12-13
3)	140	50	240	140	70		1.4	20	10
4)	240		80	12				30 sek.	
5)			68	3	1.75			+30 "	
6)			65	5	0.3			+180 "	7
			60	0	0.2		1.6	+150 "	
			60	6	0			+300 "	
			54	50	-			25	
	200	20	152	32	-		1.6	10	7
	200	25-30	50	50	-		1.6	4	7

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen für Reaktion BCl_3 mit NO

BCl_3 , [Torr]	$\Delta p \text{ BCl}_3$ [Torr]	N_2O [Torr]	$\Delta p \text{ N}_2\text{O}$ [Torr]	Laserleistg. [Watt]	Bestrahlungs- zeit [min]	Bemerkungen
80	80	220	210	6.8	1 sec.	Explosion
220	0	120	0	2	30	
220	65	120	110	4.5	30	
165	15-20	90	30	4.5	30	
100	100	200	200	4.5	1 sec.	Kettenreaktion
		OPOCl_3				
200	-	Vorrat		6.5	45	$4p \text{ BCl}_3$ nicht meßbar, wegen Adduktbildg.
180	-	Vorrat		7	45	
		O_2SCl_2				
170	40	Vorrat		7	40	SO_2 -Bildg. 5-10 Torr
230	30	Vorrat		7	35	" "
		O_2SCl_2				
160	40	Vorrat		7	45	SO_2 -Bildg. 10-15 Torr
190	30	Vorrat		6-7	30	" "
		SO_2 [Torr]				
200	20	80	25	6-7	20-25	
180	20	80	30	6-7	25	

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen für Reaktion BCl_3 mit SO_2 , SO_2Cl_2 , SOCl_2 , OPOCl_3 , N_2O

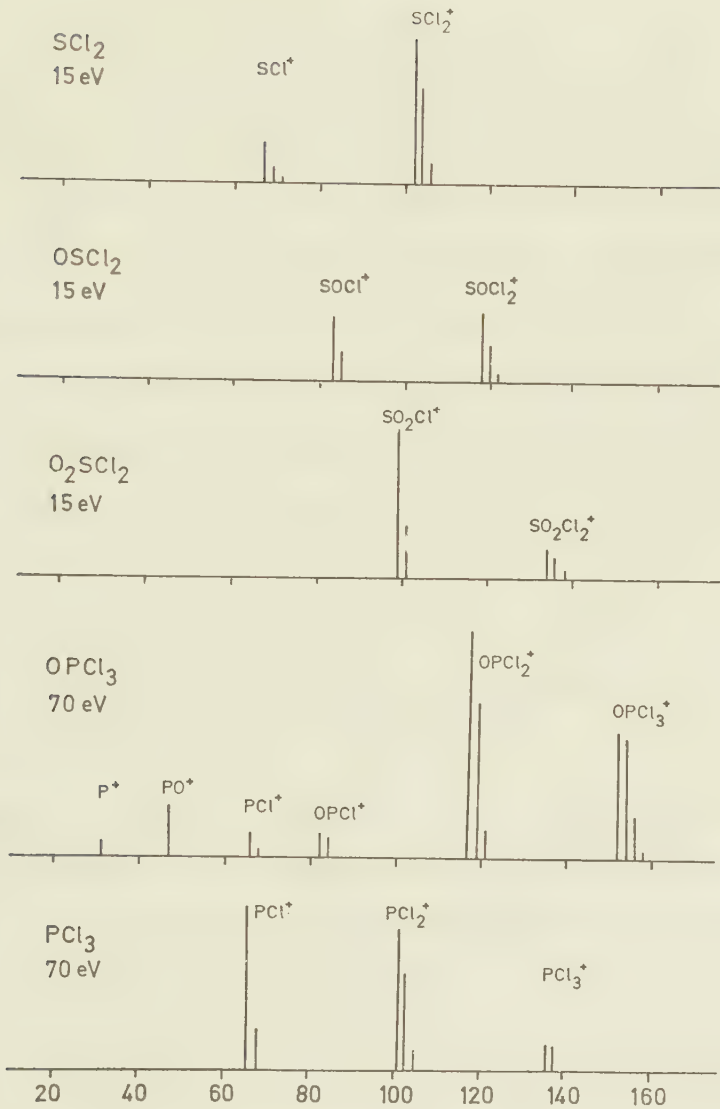


Abb. 41: Massenspektroskopisches Zerfallsmuster von OSCl_2 , SCl_2 , O_2SCl_2 , OPCl_3 , PCl_3 . SCl_2 und PCl_3 stammen aus dem Experiment, OSCl_2 , O_2SCl_2 und OPCl_3 wurden im Experiment eingesetzt.

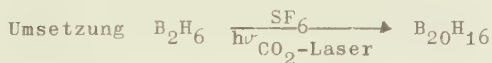
7 Reaktionen mit laserangeregtem SF_6

Wie gezeigt wurde, ist es möglich, eine Vielzahl von chemischen Reaktionen nur durch Schwingungsanregung zu induzieren. Hierbei kann die Schwingungsanregung einmal zu neuen Produkten wie z.B. HB(SH)_2 führen, zum anderen kann sie bei bekannten Reaktionen die teilweise recht extremen Reaktionsbedingungen mildern, wie es die Umsetzung von BMe_3 mit CO zeigt. Die dritte Möglichkeit ist, daß man mit Hilfe der schwingungsangeregten Moleküle zu Produkten kommen kann, die zwar bekannt sind, aber auf völlig anderen Wegen hergestellt werden, wie z.B. die Darstellung von $\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO})_2$, $\text{B}_5\text{H}_8\text{Cl}$, BF_3 oder $(\text{MeBO})_3$ usw. Ist dies nicht der Fall, weil das Molekül inert ist, wie z.B. SF_6 , so muß die absorbierte Schwingungsenergie in anderer Form an die Umgebung abgeführt werden. Dies kann in Form von Wärme geschehen, nachdem das Molekül thermalisiert ist, oder möglicherweise durch "resonante Stöße", d.h. eine Übertragung von Schwingungsquanten durch Stoß. Shaub et al. (58) berichten über die Einsatzmöglichkeiten von laserangeregtem SF_6 als Wärmebad, um Pyrolysen in homogener Phase durchzuführen. Daß SF_6 eventuell nicht in allen Fällen, in denen es unverändert aus einer Reaktion hervorgeht, als Wärmebad dient, soll im folgenden Abschnitt dargelegt werden.

Wie frühere Arbeiten gezeigt haben (158), läßt sich B_2H_6 bei Einstrahlung in seine ν_{14} -wagging-Schwingung bei 972 cm^{-1} mit einem CO_2 -Laser maßig gut in $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ umwandeln. Durch Zugabe von SF_6 zu B_2H_6 wird die Ausbeute an $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ deutlich verstärkt.



Abb. 42: IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus der



C_2H_4 reagiert ohne Zusatz eines Fremdgases durch Laseranregung mit $\bar{\nu} = 940 \text{ cm}^{-1}$ erst bei Leistungen von 100 Watt zum Hauptprodukt $\text{C}_2\text{H}_2(30)$. Bei Zugabe von SF_6 ist diese Reaktion schon bei 6 Watt, also unter viel "milderen" Bedingungen möglich.

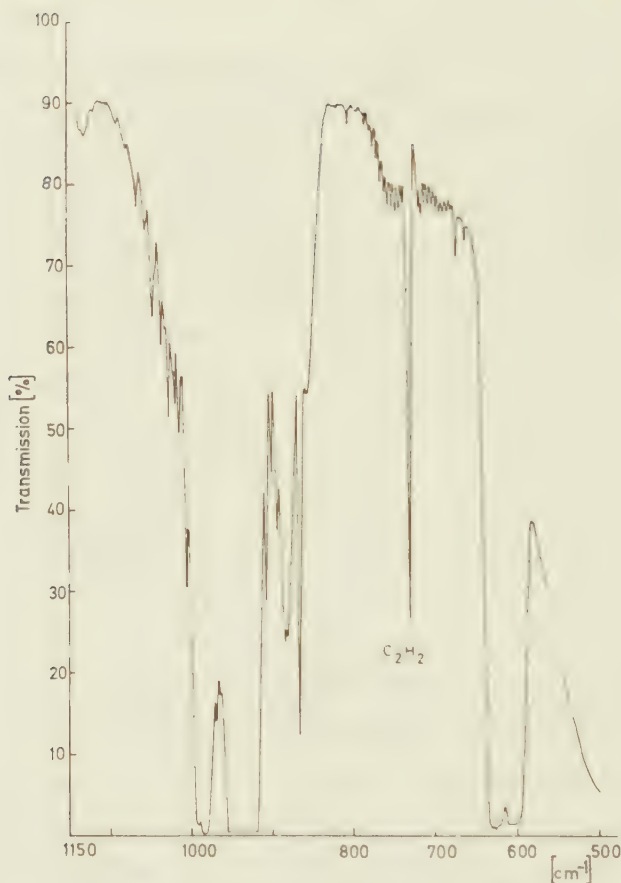


Abb. 45 IR-Spektrum der Umsetzung $\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow[\text{CO}_2\text{-Laser}]{\text{SF}_6} \text{C}_2\text{H}_2$ zeigt deutlich die Bildung von C_2H_2

Die laserinduzierte Zersetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ist bekannt bei Drücken von 300–400 Torr und Laserleistungen von 30 Watt mit $\tilde{\nu}=940\text{cm}^{-1}$ (139). Bei Drücken von 90–300 Torr $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und 5 Watt absorbierter Laserleistung beobachtet man hingegen keine Reaktion. Mischt man jedoch SF_6 zu, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen CH_3OH , CH_3CHO , H_2O und CH_4 als Hauptzersetzungsprodukte des Athers.

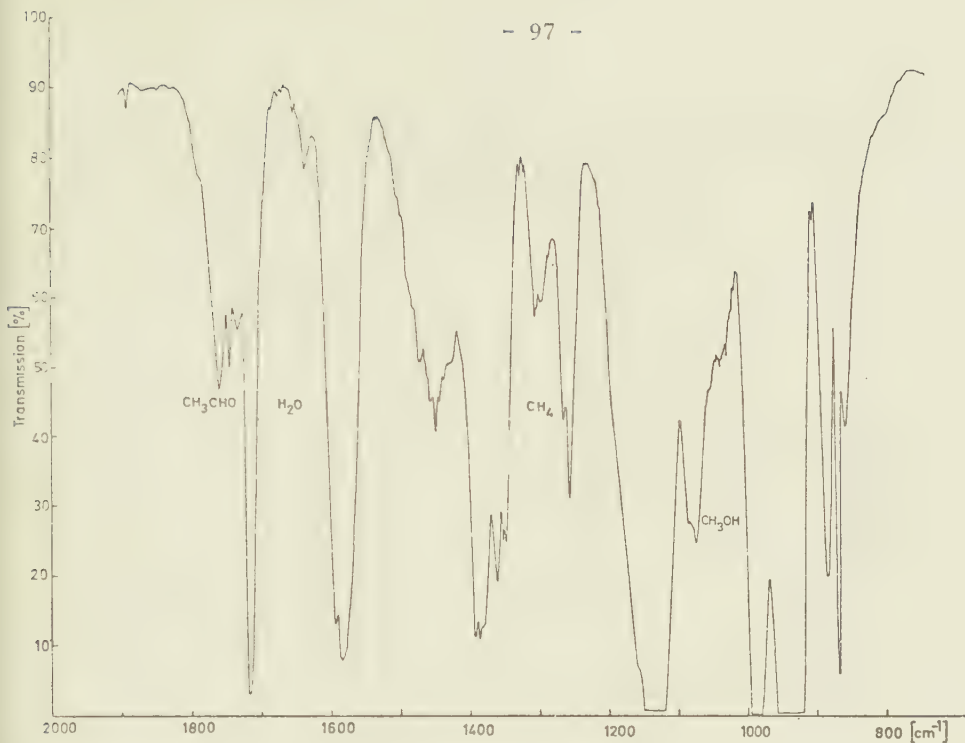


Abb. 44 IR-Spektrum der Umsetzungen $(C_2H_5)_2O \xrightarrow[h\nu_{CO_2\text{-Laser}}]{SF_6}$
 $CH_3OH, CH_3CHO, H_2O, CH_4$ zeigt die
 Reaktionsprodukte der Umsetzung (30 min, 6 Watt)

Um nun zu überprüfen, ob SF_6 allgemein nur die Funktion eines Wärmebades hat, wurde es durch entsprechende Mengen CH_3F ersetzt, das ebenfalls die CO_2 -Laserstrahlung absorbiert und sehr reaktionsträge ist.

CH_3F absorbiert im Gegensatz zu SF_6 , das eine breite Bande zwischen 920 und 1000 cm^{-1} unter den gegebenen Versuchsbedingungen zeigt, nicht in diesem Bereich, sondern zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} (siehe Abb.45b). Außerdem besitzt es einen sehr viel kleineren Absorptionsquerschnitt.

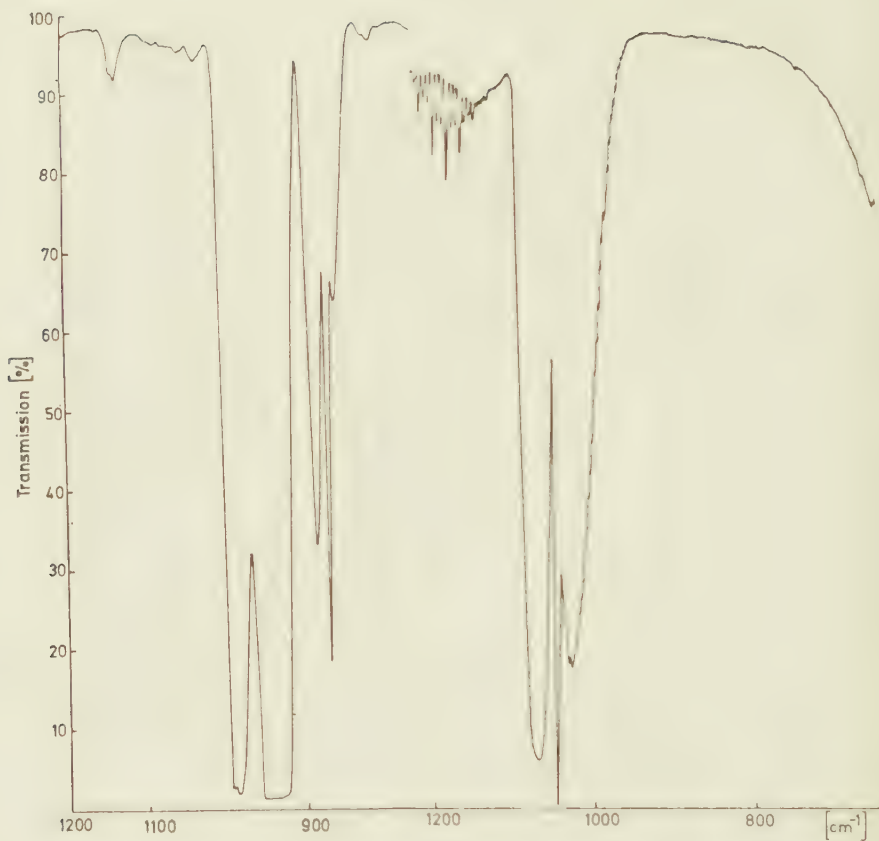


Abb. 45a zeigt das IR-Spektrum
von 250 Torr SF_6

Abb. 45b zeigt das IR-Spektrum
von 100 Torr CH_3F :

jeweils im Bereich $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$

Bei Anregung eines $\text{SF}_6/\text{B}_2\text{H}_6$ (90 Torr)-Gemisches bei $\tilde{\nu} = 940 \text{ cm}^{-1}$ wird, wie Abb.46 zeigt, B_2H_6 schwach angeregt.

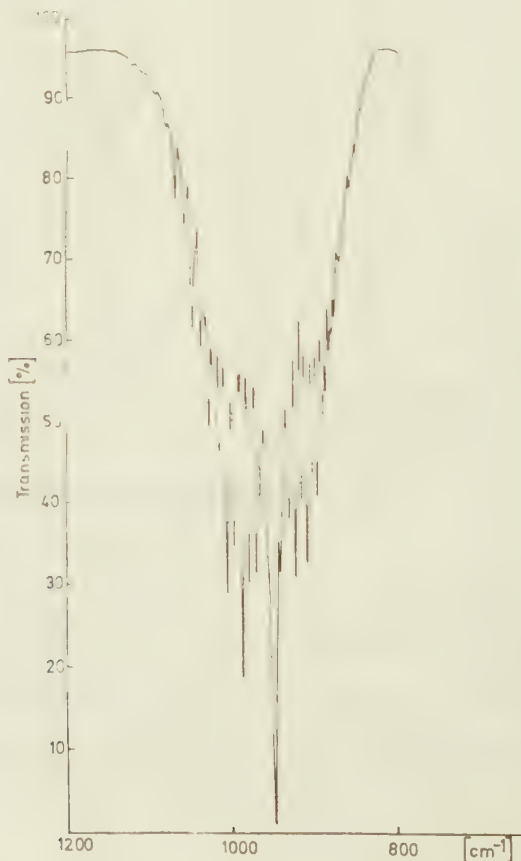


Abb. 46: IR-Spektrum von 100 Torr B_2H_6

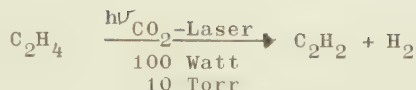
Regt man dagegen in einem $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_3\text{F}$ (90 Torr)-Gemisch CH_3F mit der Laserlinie $\text{R}(16) 00^0_1-02^0_0$ bei 1075 cm^{-1} an, einer Wellenzahl, bei der B_2H_6 keine Absorption zeigt, so erhält man kein $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$. Die einzigen Produkte, die entstehen, sind B_5H_9 und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. Dies entspricht aber den Reaktionsprodukten, die bei der Thermolyse von

B_2H_6 entstehen, d.h. CH_3F dient in dieser Reaktion nur als Wärmebad. Da aber beide Gemische, sowohl SF_6 B_2H_6 als auch CH_3F B_2H_6 , 5 Watt voll absorbieren, könnte man davon ausgehen, daß für eine eventuelle "thermische Reaktion" ähnliche Bedingungen geschaffen worden sind, wenn man davon absieht, daß die 5 Watt in unterschiedlichen Volumina absorbiert wurden. Da aber nur im Falle des SF_6 eine $B_{20}H_{16}$ Bildung stattgefunden hat, mußte man dann die Ursache hierfür anderswo suchen. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei dem zweiten Molekül, nämlich dem Äthylen.

Abb. 47
IR-Spektrum
von 75 Torr C_2H_4



Die Reaktion (29,30)



wird bei einem C_2H_4 -Druck von 90 Torr, einer Laserleistung von 6 Watt und bei einer Bestrahlungsdauer bis zu einer Stunde nicht beobachtet. Mischt man SF_6 (200 Torr) dazu, so kann man unter sonst gleichen Bedingungen die Bildung von C_2H_2 beobachten (siehe Abb.43).

Setzt man dagegen statt SF_6 , das exakt an derselben Stelle absorbiert wie C_2H_4 , CH_3F zu und strahlt statt in die SF_6 -Bande bei 940 cm^{-1} in die CH_3F -Bande bei 1075 cm^{-1} - wo C_2H_4 nicht absorbiert - ein, so erhält man bei gleicher Laserleistungsabsorption kein C_2H_2 .

Die thermische Zersetzung von Diäthyläther ist bereits mehrfach untersucht. Erstmals wurde von Hinshelwood 1927(140) Äther bei $425\text{--}557^\circ\text{C}$ und 150 Torr Druck thermisch zersetzt. Die Reaktionsprodukte waren C_2H_4 , C_2H_6 , CO , CH_4 im Verhältnis 1:1:3:6. Steigert man dagegen den Druck auf über 2 atü(141,143), so fällt zusätzlich CH_3CHO an. Kinetik und Verlauf der Reaktion sind gut untersucht (145-148). Sie wird durch einen Radikalmechanismus gesteuert und durch Zugabe von NO stark beeinflusst(149,150). Zerfallsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung sind stark vom Druck abhängig(151-157). Im Gegensatz zu (141) ändern sich im Falle des NO bei höheren Drücken die Reaktionsprodukte nicht, lediglich die jeweiligen Anteile verändern sich; so wird mit steigendem Druck der Anteil von C_2H_6 und CH_3CHO größer, der von C_2H_4 und CH_4 fällt dagegen(151). CH_3CHO

jedoch konnte in diesen Arbeiten auch bei niedrigen Drücken nachgewiesen werden.

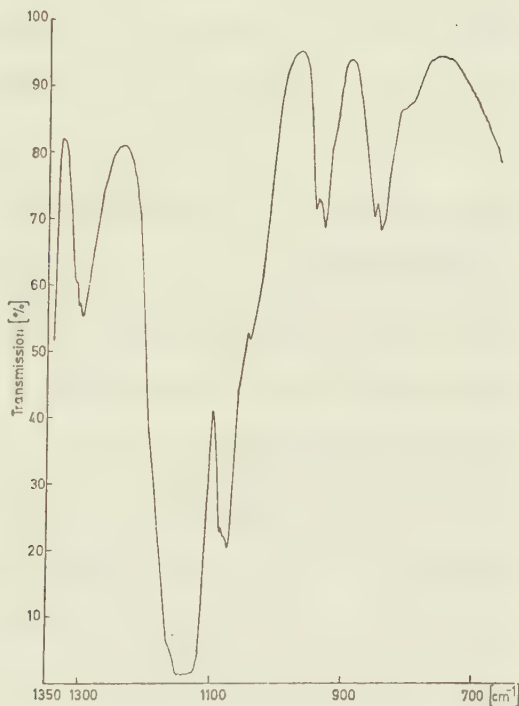
Strahlt man statt dessen mit dem CO_2 -Laser in die ν_1 -Schwingung des Diäthyläthers (CO-Streckschwingung) bei 940 cm^{-1} ein, so erhält man bei 400-500 Torr und Laserleistungen von ~ 30 Watt eine andere Produktverteilung als bei der Thermolyse(139), nämlich CH_3CHO , CH_4 , H_2O und etwas C_2H_4 . H_2O ist dabei das Produkt, das bei der Thermolyse nicht erhalten wird; lediglich die Zugabe von Silicagel als Katalysator führt zu H_2O und C_2H_4 bei der Thermolyse von Diäthyläther(158). Bei kleineren Drücken (< 80 Torr) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und absorbierter Laserleistung von ~ 6 Watt ist eine Zersetzung des Äthers nicht mehr erkennbar. Gibt man dagegen SF_6 dazu, das genau an der selben Stelle wie $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ absorbiert, führt die Absorption von 6 Watt zu einer deutlichen Zersetzung zu H_2O , CH_4 , CH_3OH , CH_3CHO , CO und Spuren C_2H_4 . Um auszuschließen, daß SF_6 bei geringen Ätherdrücken nur als Stoßpartner dient, wurde bei einem Versuch Argon statt SF_6 zugemischt. Dieses Inertgas hatte aber im Gegensatz zur thermischen Zersetzung(155) keinen Einfluß auf die Reaktion. Die Eigenschaft von SF_6 als Absorber der Laserenergie scheint also in diesem Falle eine spezifische Rolle zu spielen. Sie ist chemisch effektiver als die Absorption durch Äther. Um zu unterscheiden, ob SF_6 als Wärmebad wirkt oder ob ihm eine andere spezifische Funktion zukommt, wurde auch in diesem Fall SF_6 durch CH_3F ersetzt.

Wie Abb. 48 zeigt, überlappt dabei die Absorptionsbande der ersten ν_4 -Oberschwingung des Äthers mit der Bande des CH_3F im Bereich der Laseranregung bei $\bar{\nu} = 1075\text{ cm}^{-1}$. Dagegen ist bei $\bar{\nu} = 1010\text{ cm}^{-1}$ - am langwelligen Ende der CH_3F -Bande - kaum eine

Überlappung mit der Ätherbande gegeben.

Abb. 48

IR-Spektrum
von 80 Torr $(C_2H_5)_2O$



Regt man eine $CH_3F/(C_2H_5)_2O$ -Mischung mit $\bar{\nu} = 1075 \text{ cm}^{-1}$ an bei gleicher absorbiertener Leistung, wie bei $(C_2H_5)_2O/SF_6$ Gemischen, so findet eine ähnliche Reaktion wie bei der Anregung des Gemisches mit SF_6 bei 940 cm^{-1} statt, strahlt man dagegen mit $\bar{\nu} = 1010 \text{ cm}^{-1}$ ein, so findet keine sichtbare Reaktion statt.

Da man nun auf zwei Wegen, einmal durch Anregung der $1. \nu_4$ -Oberschwingung, einmal durch Anregung der ν_1 -Schwingung des Äthers

zu denselben Endprodukten kommen kann, die sich aber teilweise von denen der Thermolyse unterscheiden, bedeutet dies, daß die Ätherzersetzung erst nach einem teilweisen Thermalisieren der selektiv angeregten Äther-Schwingung einsetzt.

All die beschriebenen Reaktionen wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt (absorbierte Laserleistung, Zellendruck, Bestrahlungszeit), dennoch unterscheiden sich vielfach die Reaktionsweisen von SF_6 -Gemischen deutlich von denen von CH_3F -Gemischen. Sucht man nach Unterschieden zwischen SF_6 und CH_3F , die dieses Verhalten erklären können, so findet man einmal, daß die V-T-Relaxationszeiten sehr unterschiedlich sind (159,160), zum anderen, daß die Extinktionskoeffizienten für IR-Photonen -wie bereits erwähnt- deutlich verschieden sind. Ferner zeigt sich aus den IR Spektren, daß SF_6 und C_2H_4 bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ exakt an der gleichen Stelle bei 940 cm^{-1} absorbieren, B_2H_6 dagegen in einem Abstand von 40 cm^{-1} absorbiert, CH_3F und C_2H_4 bzw. B_2H_6 haben wiederum keine gemeinsame Absorptionsbande im Bereich der CO_2 -Laserstrahlung bei 1075 cm^{-1} , während sich CH_3F und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -Banden im Bereich von $\bar{\nu} = 1075\text{ cm}^{-1}$ gut, im Bereich $\bar{\nu} = 1010\text{ cm}^{-1}$ kaum überlappen.

Von diesen Unterschieden ist mit Sicherheit die langsame Relaxationszeit von angeregtem CH_3F kein Argument gegen eine thermische Reaktion, da die Bestrahlungszeit sich in einer völlig anderen Größenordnung als die Relaxationszeit bewegt.

Entscheidender für die Klärung des Problems ist sicher das unterschiedliche Absorptionsverhalten von SF_6 und CH_3F gegenüber IR-Photonen (siehe Abb. 49). Wie man aus der Abbildung entnehmen kann, ist im Falle des SF_6 die Laserintensität 0,9 mm hinter dem Eintrittsfenster der Reaktionszelle praktisch auf 0 abgesunken, wäh-

rend dies bei CH_3F erst 9,8 cm hinter dem Eintrittsfenster der Fall ist.

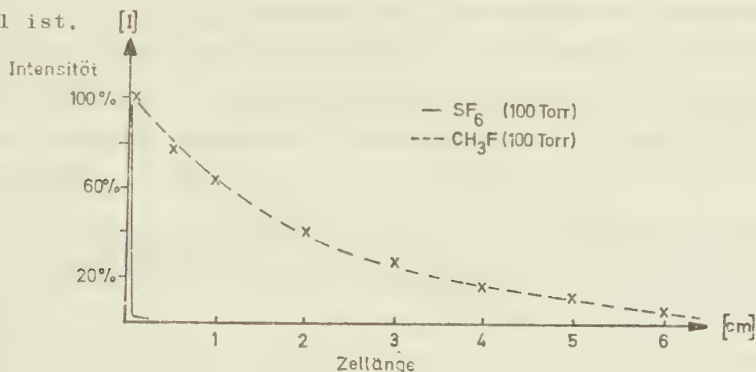


Abb. 49: Abfall der Laserstrahlungsintensität entlang der Reaktionszelle bei Absorption von SF_6 bzw. CH_3F (Ausbleicheffekte ausgeschlossen), berechnet aus dem IR-Spektrum

Dies bedeutet aber, daß die gesamte absorbierte Laserenergie bei SF_6 in einem um mindestens 2 Zehnerpotenzen kleineren Volumen absorbiert wird als bei CH_3F . Geht man davon aus, daß SF_6 bzw. CH_3F nur eine Wärmebadfunktion haben, dann bedeutet dies, daß bei SF_6 nach Relaxation der angeregten Teilchen die in Form von Wärme freiwerdende Energie primär in einem viel kleineren Volumen steckt als bei CH_3F , das bei gleicher absorbierte Laserenergie nach der Relaxation die Wärme über die ganze Zelle verteilt.

Um also vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, muß man, da $\epsilon_{\text{SF}_6} \approx 100 \epsilon_{\text{CH}_3\text{F}}$ ist, die CH_3F -Konzentration entsprechend erhöhen, um pro Volumeneinheit eine dem SF_6 vergleichbare Energieabsorption zu haben.

Wendet man diese Folgerung auf die drei hier untersuchten Beispiele an, so findet man, daß sich auch unter diesen Bedingungen

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ($\bar{\nu}_{\text{CO}_2\text{-Laser}} = 1010 \text{ cm}^{-1}$) und C_2H_4 ($\bar{\nu}_{\text{CO}_2\text{-Laser}} = 1075 \text{ cm}^{-1}$) nicht zersetzen, während B_2H_6 sich wie in einem $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SF}_6$ -Gemisch verhält.

Daraus folgt, daß für die B_2H_6 -Reaktion eine absorbierte "Mindestenergiendichte" Voraussetzung für die Pyrolyse ist. Da B_2H_6 im Bereich der CH_3F -Absorption ($\lambda = 1075 \text{ cm}^{-1}$) keine Eigenabsorption zeigt, geht die Bildung von $B_{20}H_{16}$ auf eine Wärmebadwirkung zurück. Bei $(C_2H_5)_2O$ und C_2H_4 tritt hingegen eine Reaktion nur dann auf, wenn mit Hilfe von SF_6 , das genau bei gleicher Wellenzahl wie C_2H_4 und $(C_2H_5)_2O$ absorbiert, die Reaktion unterstützt wird. Dies legt die Vermutung nahe, daß hier resonante Stöße die Reaktion auslösen, zumal auch BCl_3 , das ebenfalls bei 940 cm^{-1} absorbiert, die Reaktion von C_2H_4 zu C_2H_2 und weiteren Produkten fördert (siehe 6.3.2). Natürlich kann eine Wärmebadreaktion nicht völlig ausgeschlossen werden, denn es ist zwar möglich, durch Druckvariation das Absorptionsverhalten von SF_6 und CH_3F anzugleichen, nicht aber vergleichbare Temperaturverhältnisse (maximale Temperatur, Temperaturgradient) in der Zelle zu schaffen. Die einzige Möglichkeit, die Wärmebadfunktion von SF_6 eindeutig auszuschließen, wäre, ein wenig reaktives Molekül einzusetzen, das die CO_2 -Laserstrahlung absorbiert, mit einem SF_6 vergleichbaren Extinktionskoeffizienten und das zugleich keine Schwingungsbanden mit C_2H_4 und $(C_2H_5)_2O$ im Bereich der CO_2 -Laserstrahlung gemeinsam hätte.

Solange ein solches Molekül nicht gefunden und eine derartige Reaktion ausgeführt ist, muß man von einer Wärmebadreaktion ausgehen, selbst wenn es einige Hinweise auf die Möglichkeit resonanter Stöße gibt.

Das unterschiedliche Verhalten von CH_3F , $(C_2H_5)_2O$ -Gemischen je nach Wellenzahl der CO_2 -Lasereinstrahlung kann hingegen leicht erklärt werden. Wie erwähnt, zeigt eine Einstrahlung in CH_3F , $(C_2H_5)_2O$ -Gemische bei $\lambda = 1075 \text{ cm}^{-1}$ eine ähnliche Reaktion wie die Einstrah-

lung bei $\bar{\nu} = 940 \text{ cm}^{-1}$ in $\text{SF}_6/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -Gemische. Strahlt man dagegen in $\text{CH}_3\text{F}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -Gemische bei $\bar{\nu} = 1010 \text{ cm}^{-1}$ ein, so findet keine Reaktion statt. Dies liegt daran, daß $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ bei $\bar{\nu} = 1075 \text{ cm}^{-1}$ eine starke Eigenabsorption zeigt und sich auch ohne Zugabe von CH_3F zersetzt. sei es aufgrund selektiver Schwingungsanregung oder durch "Eigenaufheizung".

Analytische und experimentelle Daten:

Eine braune Niederschlagsbildung bei der Bestrahlung von $\text{SF}_6/\text{B}_2\text{H}_6$ -Gemischen setzt bereits bei 1.5 Watt ein. Die Reaktionszone befindet sich deutlich sichtbar unmittelbar hinter dem Eintrittsfenster der Bestrahlungszelle. Es handelt sich hierbei um eine sehr schnelle Reaktion, die aber mit dem Abschalten des Lasers beendet ist. Das Massenspektrum (siehe Abb.50) dieses Niederschlags zeigt neben geringen Mengen $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ hauptsächlich $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$. Die Menge der B_2H_6 -Zersetzung ist abhängig von der Bestrahlungszeit, der Laserleistung und vom B_2H_6 - bzw. SF_6 -Druck (vgl.Tab.13). Der braune feste Niederschlag dürfte auf $(\text{BH})_x$ zurückgehen, das nicht flüchtig ist und sich daher im Massenspektrum nicht zeigt. Das IR-Spektrum der Festsubstanz zeigt deutlich eine Bande bei $\bar{\nu} = 2600 \text{ cm}^{-1}$, die charakteristisch ist für terminale BH-Schwingungen. Im Bereich der BH-Brückenschwingung zeigt das IR-Spektrum keine Absorption.

Um bei diesen Versuchen Verunreinigungseffekte auszuschließen, wurden Proben von B_2H_6 , $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SF}_6$ und $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_3\text{F}$ gleichzeitig über eine "Spinne" in die Reaktionszellen gefüllt und die Reproduzierbarkeit mit neu hergestelltem B_2H_6 überprüft.

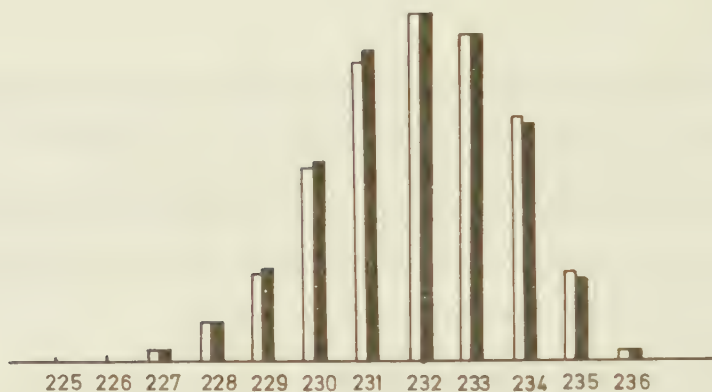
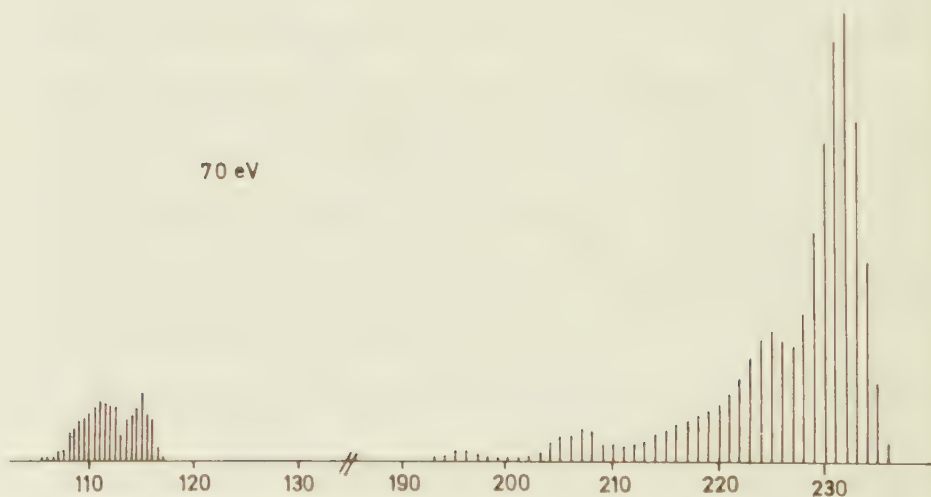


Abb. 50a Massenspektrum von $B_{20}H_{16}$ bei 15 eV
(ausgezogene Säulen experimentelles Isotopenmuster,
blanke Säulen berechnetes Isotopenmuster)



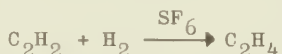
B_2H_6 [Torr]	Δp B_2H_6 [Torr]	SF_6 [Torr]	Δp SF_6 [Torr]	CH_3F [Torr]	Δp CH_3F [Torr]	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	Bestrahlungs- leistg. [Watt]	Bestrahlungs- zeit [sek]	Produkte
70	70	90	0	-	-	940	1.5-7	5 x 1	$B_{20}H_{16}$
200	130	60	0	-	-	940	1.5-7	5 x 1	$B_{20}H_{16}$
200	20	90	0	-	-	940	2.5	30	$B_{20}H_{16}$
200	35	90	0	-	-	940	3.5	30	$B_{20}H_{16}$
200	60	90	0	-	-	940	4.5	30	$B_{20}H_{16}$ geringe Mengen B_5H_9
200	110	90	0	-	-	940	6.5	5	$B_{20}H_{16}$ + $B_{10}H_{14}$
200	40	90	0	-	-	940	3.5	60	$B_{20}H_{16}$
200	50	90	0	-	-	940	4.5	90	$B_{20}H_{16}$
140	120	160	0	-	-	940	3.5	5 x 1	$B_{20}H_{16}$
200	150	115	0	-	-	940	2.5	5 x 1	$B_{20}H_{16}$
80	15	-	-	90	0	1075	5.1	600	nur B_5H_9 (2-3 Torr)
80	20	-	-	100	0	1075	5	600	Bildung $B_{10}H_{14}$
80	5-10	-	-	640	0	1075	5	5	$B_{20}H_{16}$ geringe Mengen B_5H_9
80	5-10	7	0	-	-	940	5	5	$B_{20}H_{16}$ + Mengen B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$

Tabelle 13: Reaktionsbedingungen für B_2H_6 -Zersetzung

C_2H_4 [Torr]	Δp C_2H_4 [Torr]	SF_6 [Torr]	Δp SF_6 [Torr]	CH_3F [Torr]	Δp CH_3F [Torr]	C_2H_2 [Torr]	Bestrahlungs- leistg. [Watt]	Bestrahlungs- zeit [min]	ν cm^{-1}
70	0	-	-	-	-	0	6.5	2 x 30	940
70	5	200	0	-	-	5	6.5	30	940
55	2-3	200	0	-	-	2-3	6	30	940
40	1-2	200	0	-	-	1-2	6	30	940
50	Spuren	200	0	-	-	Spuren	6	30	940
80	Spuren	7	0	-	-	Spuren	6	2 x 30	940
90	0	-	-	220	0	0	6.5	30	1075
60	0	-	-	200	0	0	6.5	2 x 30	1075
80	0	-	-	640	0	0	6	2 x 30	1075

Tabelle 14: Reaktionsbedingung für C_2H_4 -Zersetzung

Die Bestrahlung von C_2H_4 unter "milden" Bedingungen führte zu keiner Umsetzung. Bei Zugabe von SF_6 konnte eine Umsetzung zu C_2H_2 festgestellt werden. Im IR-Spektrum wurden keine weiteren Produkte analysiert. Die umgesetzte Menge C_2H_4 ist relativ gering, da die Reaktion



mit SF_6 als Wärmebad ebenfalls bekannt ist (58).

Eine gewisse Abhängigkeit der C_2H_2 -Bildung von der eingesetzten C_2H_4 -Menge konnte festgestellt werden, sofern die Bestrahlungsbedingungen (6 Watt, 30 min) gleich waren. Bestrahlt man länger als 30 min, so nimmt die gebildete C_2H_2 -Menge wieder ab (siehe exp. Daten).

Gibt man statt SF_6 CH_3F zu C_2H_4 und strahlt bei $\tilde{\nu} = 1075 \text{ cm}^{-1}$ ein, so findet in keinem Fall eine Reaktion statt.

Bei den Versuchen mit $(C_2H_5)_2O$ wurde in drei verschiedene Frequenzen ($940, 1010, 1075 \text{ cm}^{-1}$) eingestrahlt, wobei jeweils 5 Watt absorbiert wurden. Um eine Absorption von 5 Watt zu erreichen, mußte bei reinem $(C_2H_5)_2O$ mit 11 Watt eingestrahlt werden, bei den $(C_2H_5)_2O/SF_6$ und $(C_2H_5)_2O/CH_3F$ -Gemischen genügten 5 Watt.

Bei der Bestrahlung von $(C_2H_5)_2O$, $(C_2H_5)_2O/Ar$ - und $(C_2H_5)_2O/SF_6$ -Gemischen wurde in die ν_1 -Valenzschwingung eingestrahlt. Die Endprodukte wurden massen- und IR-spektroskopisch analysiert*. Das fraktionierte Massenspektrum einer $SF_6/(C_2H_5)_2O$ -Umsetzung ist in Abb.51 dargestellt. Darunter versteht man ein langsame Abziehen der Reaktionsprodukte aus der Zelle unter laufender

* Zur Identifizierung wurden folgende Banden verwendet:
 $CO: \tilde{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1} (174)$, $CH_4: \tilde{\nu} = 1307 \text{ cm}^{-1}$, $C_2H_4: \tilde{\nu} = 940 \text{ cm}^{-1} (119)$,
 $CH_3OH: \tilde{\nu} = 1035 \text{ cm}^{-1} (179)$, $H_2O: \approx 1600 \text{ cm}^{-1} (180)$, $CH_3CHO: \tilde{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1} (181)$

Aufnahme von Spektren. Hierbei beobachtet man alle Reaktionsprodukte in der Reihenfolge abnehmender Flüchtigkeit im Massenspektrometer, nämlich CO , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, CH_3CHO und H_2O .

Bei der Bestrahlung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{F}$ -Gemischen wurde in die erste ν_4 -Oberschwingung des Athers bzw. in den R-Zweig der CF-Schwingung bei $\bar{\nu} = 1075 \text{ cm}^{-1}$ eingestrahlt. Die Produktverteilung bei diesen Reaktionen ist abgesehen von der Ausbeute der bei der SF_6 -Zugabe entstehenden sehr ähnlich.

Strahlt man dagegen mit $\bar{\nu} = 1010 \text{ cm}^{-1}$ in den P-Zweig der CF-Schwingung ein - bei dieser Wellenzahl absorbiert $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ nahezu nicht mehr - so unterbleibt eine Umsetzung trotz gleicher Energieaufnahme des Systems.

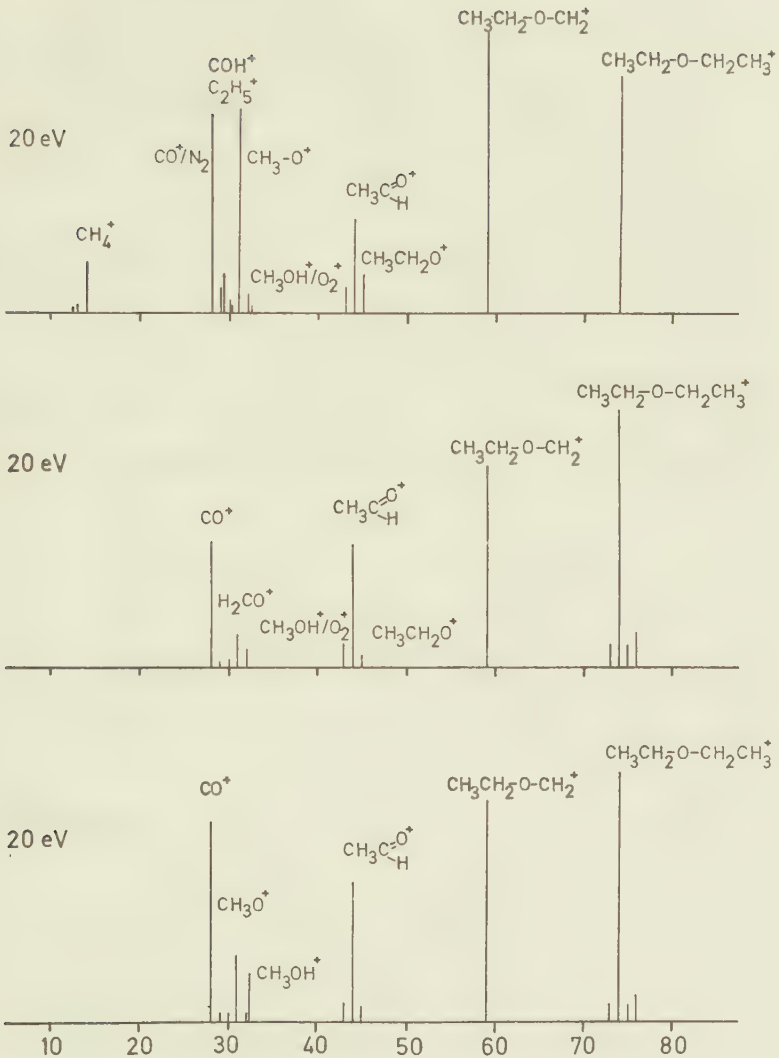


Abb. 51: Fraktioniertes Massenspektrum der Reaktionsprodukte der $(C_2H_5)_2O$ -Zersetzung (1. Teil) (Vers.Nr.6)

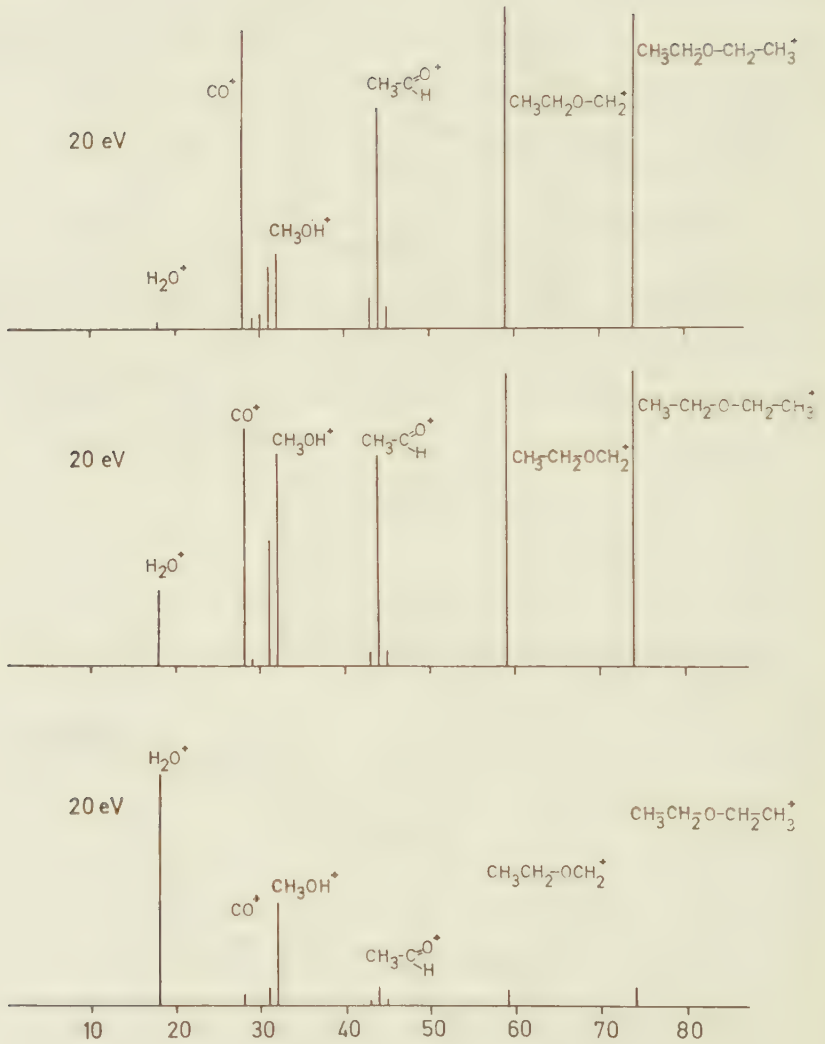


Abb. 51: 2. Teil

Vers. $(C_2H_5)_2O$		$\Delta p(C_2H_5)_2O$	SF_6	ΔpSF_6	CH_3F	ΔpCH_3F	Ar	Bestrah- lungsleist. [Watt]	Bestrah- lungsdauer [min]	$\bar{\nu}$ cm ⁻¹	Produkte/Torr
Nr.	[Torr]	[Torr]	[Torr]	[Torr]	[Torr]	[Torr]	[Torr]				
1	80	1-2	-	-	-	-	-	5	120	940	Spuren H ₂ O
2	300	2-3	-	-	-	-	-	5	120	940	Spuren H ₂ O
3	90	2-3	-	-	-	-	230	5	120	940	Spuren H ₂ O
4	60	30	180	0	-	-	-	5	120	940	Spuren H ₂ O
5	85	5	200	0	-	-	-	6.5	45	940	CH ₄ 6-4, CH ₃ CHO 7 8 Spuren C ₂ H ₄ , CO, H ₂ O
6	80	20-25	200	0	-	-	-	6	30	940	CH ₃ CHO 4-5, CH ₄ 4-5 Spuren H ₂ O, CO, CO ₂ , CH ₃ OH, C ₂ H ₄ , CH ₄ 5-10, CH ₃ CHO 10
7	80	4-5	-	-	30	0	-	6	30	1075	Spuren CH ₄ , CH ₃ OH, H ₂ O CH ₃ CHO 2-3
8	80	6-7	-	-	200	0	-	7	30	1075	Spuren CH ₄ , CH ₃ OH, H ₂ O CH ₃ CHO 10
9	80	6	-	-	200	0	-	6	30	1012	-
10	80	6	-	-	200	0	-	6	30	1011	-
11	80	1-2	88	0	-	-	-	8.5-9	30	940	Spuren CH ₃ CHO, H ₂ O, CO
12	80	0	-	-	640	0	-	8.5-9	30	1010	-
13	80	2	-	-	-	-	-	4.5	30	1075	Spuren CH ₃ CHO, H ₂ O, CO

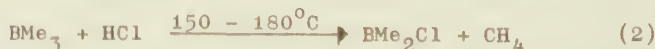
Tabelle 15: Reaktionsbedingungen der $(C_2H_5)_2O$ -Zersetzung

8 Abhängigkeit der Ausbeute einer Reaktion von der Laserfrequenz bei IR-laserspezifischen Umsetzungen

Die CO₂-laserinduzierte Komproportionierung von BCl₃ mit BMe₃ unter Bildung von BMeCl₂ wurde untersucht. Dabei bewirkt die Einstrahlung in die ν_3 -Absorptionsbande von ¹¹BCl₃ eine wesentlich höhere MeBCl₂ Ausbeute als bei der Einstrahlung in die ν_3 -Bande von ¹⁰BCl₃. Dieses überraschende Ergebnis wird mit der Annahme gedeutet, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Absorption durch schwingungsangeregte BCl₃-Moleküle ist. Aus dem Ausbeutespektrum folgt die Lage des Absorptionsmaximums dieser Moleküle und diese führt zu dem Schluß, daß die Verteilung der Moleküle über die Anregungszustände stark von einer Boltzmann-Verteilung abweichen muß. Die Reaktion



kann somit sehr leicht durch verschiedene Emissionslinien im 00⁰1 - 10⁰0-Band eines CO₂-Dauerstrich-Lasers induziert werden. Diese Reaktion kann auch thermisch bei 380-390°C ausgeführt werden(60). Deshalb stellt sich die Frage, ob die beobachtete Reaktion nur auf eine Aufheizung des Gases aufgrund der Laserabsorption zurückzuführen ist. Auskunft über die Gleichgewichtstemperatur erhält man aus der Reaktion



Diese Reaktion setzt bei etwa 150°C ein(60). Mit einer Laserleistung von 5 Watt kann sie gestartet werden, wenn BCl₃ zur Erhöhung der Absorption hinzugefügt wird. Das zeigt, daß die Gastemperatur auf mindestens 150°C gestiegen ist. Die Ausbeute an CH₄ war unter den experimentellen Bedingungen allerdings unbedeutend. Die Gas-

temperatur war deshalb wahrscheinlich nicht viel höher als 150°C. Diese Temperatur genügt noch nicht, um Reaktion (1) thermisch durchzuführen.

Der Umsatz der Reaktion (1) ist beträchtlich. Im günstigsten Fall können bei 6 Watt und 60 Torr BCl_3 , sowie 30 Torr BMe_3 21 Torr BMeCl_2 (23%) in 30 sek. erzeugt werden. Das entspricht einer Quantenausbeute von $\Phi = 3 \times 10^{-3}$. Diese Ausbeute wird allerdings nur in einem schmalen Bereich in der Nähe der P(24)-Linie erzielt werden. In Abb. 52 ist die Ausbeute an BMeCl_2 in Abhängigkeit von der Laserfrequenz gezeigt. Die Ausbeute wurde IR-spektroskopisch bestimmt. Daneben wurden die Produkte auch massenspektroskopisch untersucht. Dabei wurde keinerlei Isotopenselektivität gefunden. Die IR-Absorption der ν_3 -Banden von $^{11}\text{BCl}_3$ und $^{10}\text{BCl}_3$ ist in Abb.52 ebenfalls dargestellt. Das Ausbeutespektrum spiegelt diese Absorption wider. Gegenüber den beiden Isotopen-Peaks in der Absorption sind aber die Ausbeutemaxima um 20 bzw. 10 cm^{-1} langwellig verschoben. Die Bestrahlung in der $^{11}\text{BCl}_3$ -Absorptionsbande ist also erheblich wirksamer als in der $^{10}\text{BCl}_3$ -Bande.

BMe_3 absorbiert im interessierenden Gebiet ebenfalls (970 und 980 cm^{-1})(161). Die entsprechenden Banden sind in Abb.52 nicht aufgenommen, da ihre Intensität im Vergleich zur BCl_3 -Absorption verschwindend klein ist. Wenn man trotzdem die Eingangsintensität um den jeweils von BMe_3 absorbierten Betrag erhöht, ändert sich das Ausbeutespektrum kaum merklich. Überdies ist das Volumen, in dem die Reaktion stattfindet, vermutlich kleiner als 0.2 cm^3 . Man kann das aus der beobachteten Eindringtiefe der BCl_3 -Luminiszenz von 2-3 mm bei einer Laserintensität, die etwa einen Faktor 2 über der Schwellenintensität dieser Luminiszenz lag, schließen. Die berech-

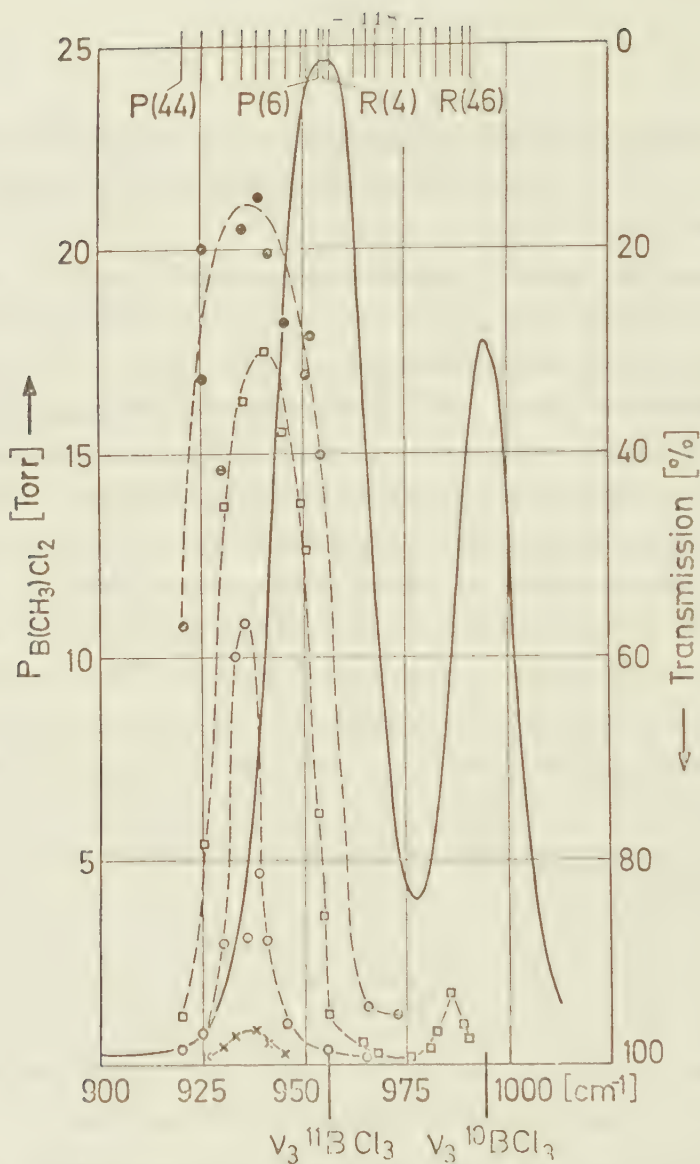


Abb. 52 Abhängigkeit der Ausbeute an BMeCl_2 von der CO_2 -Laserfrequenz nach 30 sek. Bestrahlung, wobei ● 6 W, □ 5 W, ○ 4 W und x 3 W eingestrahle Laserleistung bedeuten. Durchgezogene Linie bedeutet dagegen zum Vergleich die Absorption von BCl_3 .

nete Eindringtiefe für kleine Intensitäten ist 3 mm. Das heißt, daß man bis zu diesen hohen Intensitäten Ausbleicheffekte vernachlässigen kann.

Betrachtet man Abb. 52, so fallen zwei Ergebnisse auf:

- 1) Das Maximum der Reaktionsausbeute ist gegenüber dem Maximum des Absorptionsspektrums langwellig verschoben.
- 2) Die Reaktionsausbeute ist größer bei Bestrahlung im Absorptionsbereich des häufigeren Isotops $^{11}\text{BCl}_3$.

Die erste Beobachtung legt nahe, daß am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion ein Zwischenprodukt beteiligt ist, dessen Absorption langwellig verschoben ist, im Vergleich zu BCl_3 . Die Schwingungsfrequenzen von BMe_2Cl (1064cm^{-1}) (162) und BMeCl_2 (1010cm^{-1}) (162) liegen weit genug entfernt von der $\text{BCl}_3/\text{BMe}_3$ -Absorption. Man kann deshalb annehmen, daß es sich bei dem Zwischenprodukt um schwingungsangeregtes BCl_3 handelt. Die Absorption von BCl_3 im v -ten Schwingungszustand ist um den Betrag $2xv$ langwellig verschoben, wobei x die Anharmonizitätskonstante ist. Verwendet man $x = -1.65\text{ cm}^{-1}$ (33), dann entspricht die beobachtete Verschiebung des Ausbeutespektrums dem Absorptionsmaximum von BCl_3 ($v_3 = 6$). Daraus folgt, daß die Aktivierungsenergie E_A für diese Reaktionen bei alleiniger Schwingungsanregung bei $\approx 16\text{ kcal/Mol}$ liegt. Dieser Wert liegt eindeutig unter dem, der für thermische Reaktionen zutrifft.

Eine detailliertere Betrachtung erlaubt (163) eine direkte Verknüpfung mit dem Absorptionsspektrum der angeregten BCl_3 -Moleküle. Da man beobachtet, daß der Umsatz proportional zur Bestrahlungsdauer ist, daß also die Reaktionsgeschwindigkeit konstant ist, kann man annehmen, daß die reagierenden Teilchen (die angeregten BCl_3 -Moleküle) in stationärer Konzentration vorliegen. Der stationä-

re Zustand kann durch folgende Vorgänge plausibel gemacht werden:

- 1) BCl_3 im Schwingungszustand $v = 0$ tritt in Wechselwirkung mit der CO_2 -Laserstrahlung. Angeregte BCl_3 -Teilchen übertragen ihre Energie auf nicht angeregte.
- 2) Pumpen von Molekülen durch V-v-Austausch.
- 3) Schnelle Reaktion von Molekülen entsprechender Energie.
- 4) Entfernung angeregter Teilchen bzw. Reaktionsprodukte aus der Bestrahlungszone.

Die stationären Konzentrationen n_v der BCl_3 Moleküle in den Anregungszuständen v werden ebenso wie die Reaktionsrate-Funktionen der Absorptionsgeschwindigkeit $\dot{q}$ (Quanten/ $\text{cm}^3 \cdot \text{sek}$) sein:

$$n_v = n_v(\dot{q}) \quad (3)$$

$$\tau = \tau(\dot{q}) \quad (4)$$

Die Absorptionsrate kann man schreiben

$$\dot{q} = -n \cdot \tilde{\sigma} \cdot I \quad (5)$$

(I = lokale Intensität, $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}(v)$ = Absorptionsquerschnitt der Verteilung n_v , n = Gesamtkonzentration von BCl_3 (alle Isotope)). Da keine Isotopenselektivität beobachtet wird, kommt der Energieaustausch zwischen den Isotopen offensichtlich zum Gleichgewicht. Deshalb ist es zweckmäßig, in (5) beide Isotope gemeinsam zu betrachten.

$\tilde{\sigma}$ ist durch (5) definiert. Wenn Sättigungseffekte vernachlässigt werden können, dann ist $\tilde{\sigma}$ eine gewichtete Summe von Spektren:

$$\tilde{\sigma} = \frac{1}{n} \sum_v \tilde{\sigma}_v \Delta n_v \quad (6)$$

wobei

$$\Delta n_v = g_v \cdot \left(\frac{n_v}{g_v} - \frac{n_{v-1}}{g_{v-1}} \right) \quad (7)$$

g_v = Entartung des Niveaus v

$\tilde{\sigma}_v = \tilde{\sigma}_v(\nu) = \text{Absorptionsquerschnitt des Zustands } v$

$\tilde{\sigma}(\nu)$ ist nach (3) bis (5) proportional dem Kehrwert der Intensität, die eine gegebene Reaktionsrate erzeugt:

$$[I(\nu)]_r^{-1} = \text{konst.} \sim \tilde{\sigma}(\nu) \quad (8)$$

Denn (3) und (4) hängen nur implizit über (5) von der Frequenz ab.

Wenn man also für verschiedene Wellenlängen die linke Seite von (5) konstant hält, dann sind auch r und n_v konstant (siehe Abb.53)

$$\sigma(\tilde{\nu}) \sim (I^{-1})_{\text{konst. Ausbeute}}$$

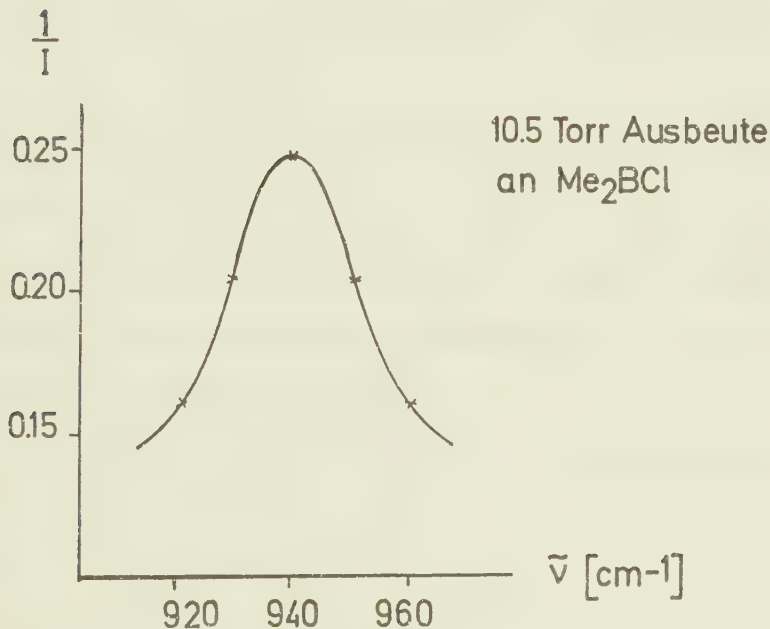


Abb. 53: Graphische Darstellung der Funktion (8) aufgrund experimenteller Werte

Wenn die Ortsabhängigkeit der Intensitäten und Reaktionsgeschwindigkeiten bekannt wäre, dann könnte man die Spektren der lokalen Verteilungen n_v nach (8) angeben.

Aber auch ohne diese Kenntnis läßt sich abschätzen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $R(\nu)$ an derselben Stelle ein Maximum hat wie das Absorptionsspektrum einer Verteilung n_v , die durch eine mittlere Intensität I^* erzeugt wird. Das Absorptionsspektrum einer durch die Eingangsintensität I_0 erzeugten Verteilung ist also gegenüber der Absorption von kaltem BCl_3 mindestens soweit verschoben wie das gemessene Ausbeutespektrum.

Es stellt sich jetzt die Frage, welche Verteilung eine derartige spektrale Verschiebung erzeugt. Für eine direkte Berechnung dieser Verteilung aus (6) genügen die vorliegenden Daten nicht. Es ist aber interessant, die Temperatur T_{vib} einer Boltzmann-Verteilung zu bestimmen, die die beobachtete Verschiebung erzeugen würde. Die Berechnungen ergeben bei Annahme einer Rotationstemperatur von 150°C eine Temperatur von 6000°C .

Bei so hohen Temperaturen müßte das Gas schon glühen und die Reaktion, die sonst bei 380 bis 400°C ausgeführt wird, müßte viel schneller ablaufen und dabei mit Sicherheit völlig andere Reaktionsprodukte liefern. Außerdem sollte die Wärmeleitung solche Temperaturen verhindern. Daraus kann man schließen, daß die Annahme einer Boltzmannverteilung nicht gerechtfertigt ist. Die Besetzung höherer Schwingungszustände ist offenbar größer als bei thermischer Anregung.

In diesem Sinne handelt es sich hier wieder um eine laserspezifische Reaktion.

Analytische und experimentelle Daten

Verwendet wurde bei diesen Reaktionen 30 Torr BMe_3 und 60 Torr BCl_3 . Bestrahlt wurde jeweils 30 sek. mit Laserleistungen von 3 bis 6 Watt. Der Strahldurchmesser betrug etwa 5 mm. Bei weiterer Erhöhung der Intensitäten trat sichtbare Luminiszenz von BCl_3 auf, gefolgt von festen schwarzen Abscheidungen in der Zelle. Die Laserstrahlung wurde unter den gegebenen Bedingungen voll absorbiert.

Reaktion (2) wurde mit gleichen Mengen an BCl_3 und BMe_3 durchgeführt. Zusätzlich wurden noch 10 Torr HCl zugegeben. Nach Einstrahlung bei 940 cm^{-1} mit 5 Watt (30 sek.) erhielt man eine CH_4 -Ausbeute von 2 Torr.

Die Mengen an CH_4 und BMeCl_2 wurden mittels Eichspektren ermittelt.

Die Umsetzung von BMe_3 mit BCl_3 zu MeBCl_2 :

a) 3 Watt

Bei 3 Watt zeigen sich im IR-Spektrum nur mehr minimale Banden von MeBCl_2 , die eine exakte Ausbeuteangabe nicht mehr zulassen. (Ungefährer Verlauf der Ausbeute siehe Abb.52)

Laser- linie	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	Laser- linie	$\bar{\nu}$ cm^{-1}
P 44	920	P 30	934
P 40	925	P 26	938
P 36	929	P 24	940
P 32	933	P 20	944

b) 4 Watt

Laser- linie	$\checkmark$ cm ⁻¹	Ausbeute MeBCl ₂ (Torr)	Laser- linie	$\checkmark$ cm ⁻¹	Ausbeute MeBCl ₂ (Torr)
P 44	920	0,2	P 24	940	3
P 40	925	0,5	P 24	940	8
P 36	929	3	P 20	944	1
P 32	933	10	P 20	944	1
P 30	934	11	P 6	956	0,2
P 28	936	5	R 4	964	0,1
P 26	938	4			

c) 5 Watt

P 44	920	1,5	P 16	947	14,5
P 40	925	5,5	P 14	949	14
P 36	929	13,5	P 12	951	12,5
P 30	934	16,5	P 10	952	12
P 24	940	17,5	P 8	955	12
P 20	944	16,5	P 6	956	5
R 8	967	0,5			
R 20	975	0,25			
R 24	978	0,25			
R 30	982	0,5			
R 34	984	1			
R 38	986	1,2			
R 42	988	0,5			
R 46	990	0,25			

In diesem Bereich zeigt das IR-Spektrum noch eine deutliche Umsetzung zu MeBCl₂, jedoch läßt sich eine genaue Mengenangabe nicht mehr machen.

d) 6 Watt

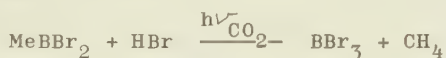
P 44	920	11	P 24	940	15
P 40	925	16,5	P 20	944	18
P 36	929	20	P 14	949	17
P 30	934	20,5	P 6	956	15
P 26	938	21	R 4	964	1,2
P 24	940	20	R 12	970	1

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich die IR-Photochemie von Borverbindungen untersucht. Es wurde gezeigt, daß mit Hilfe der selektiven Schwingungsanregung chemische Reaktionen in der Gasphase induziert, sowie IR-laserspezifisch oder selektiv durchgeführt werden können.

Besonderes Augenmerk wurde dabei der Frage nach der IR-Laserspezifität der beobachteten Reaktion gewidmet, um sie gegenüber thermischen Prozessen abzugrenzen.

Am Beispiel der Reaktion

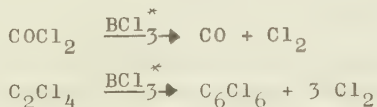


wird durch Verwendung von Me_2BBr als Temperaturindikator gezeigt, daß bei der Resonanzanregung von MeBBr_2 nur die thermisch bei höherer Temperatur ablaufende Reaktion beobachtet wird, dagegen die bei niedriger Temperatur mögliche Reaktion von



nicht stattfindet.

Das Prinzip der "Photosensibilisierung" einer Reaktion durch laserangeregtes BCl_3 wurde erstmals aufgezeigt. Sie wird anhand der Reaktionen



diskutiert.

Unter "Photosensibilisierung" kann man sich ein spezifisch-katalytisches Eingreifen von laserangeregtem BCl_3 in den Reaktionsablauf vorstellen. Thermische Effekte können dabei ausgeschlossen werden,

da sich BCl_3 nicht durch andere Moleküle mit ähnlichen Eigenschaften ersetzen läßt.

Die Einsatzmöglichkeit des Lasers auch für präparative Zwecke konnte durch die Darstellung einiger bekannter und bisher unbekannter Verbindungen gezeigt werden. Hierbei wurden neue Wege der Herstellung beschritten. Moleküle wie $\text{HB}(\text{SH})_2$ und $(\text{Me}_3\text{CBO})_3$ konnten erstmals durch den Einsatz eines IR-Lasers dargestellt und beschrieben werden.

Dabei führten die Reaktionen von angeregtem B_2H_6 mit H_2S zu $\text{HB}(\text{SH})_2$ und dem sonst schwer zugänglichen $\alpha\text{-HSB}_2\text{H}_5$, mit BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) u.a. zu $2\text{-B}_5\text{H}_8\text{X}$, mit CO zu $1,12\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO})_2$ und mit O_2 zu $(\text{HBO})_3$.

BMe_3 reagiert mit HBr nicht nur zu Me_2BBr , MeBBr_2 und BBr_3 , sondern z.B. mit CO zu dem bisher unbekannten Boroxin $(\text{Me}_3\text{CBO})_3$. Mit O_2 wird im Gegensatz zur "Normalreaktion" das Boroxin $(\text{MeBO})_3$ erhalten.

BCl_3 - bis zu seiner Dissoziationsgrenze mittels Laser angeregt - reagiert mit SF_6 zu SCl_2 und BF_3 , mit C_2H_4 zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_4(\text{BCl}_2)_2$. Sauerstoff enthaltende Verbindungen wie OSCl_2 , O_2SCl_2 , OPCl_3 , NO oder N_2O werden durch BCl_3 desoxygeniert gemäß



Da bei den entsprechenden thermischen Umsetzungen andere Produkte oder andere Produktverteilungen beschrieben sind, handelt es sich wieder um laserinduzierte oder laserspezifische Reaktionen.

Die bekannte Verwendung von IR-laserangeregtem SF_6 als Wärmebad wurde auf neue Systeme übertragen. SF_6 fördert die Zersetzungsreaktionen von B_2H_6 zu $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$, von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zu CH_3CHO , H_2O ,

CH_4 , CH_3OH und von C_2H_4 zu C_2H_2 . Die Möglichkeit einer anderen als der rein thermischen Wirkungsweise des SF_6 , nämlich der der resonanten Stöße, wurde anhand dieser drei Beispiele diskutiert.

Die Ausbeute von MeBCl_2 bei der Umsetzung von BMe_3 mit BCl_3 , induziert durch Laseranregung, wurde in Abhängigkeit von der Einstrahlungswellenzahl untersucht. Hierbei zeigte sich eine langwellige Verschiebung des Ausbeutemaximums gegenüber dem Absorptionsmaximum von BCl_3 . Die Lage des Ausbeutemaximums entspricht aufgrund der Anharmonizität des BCl_3 in etwa dem Absorptionsmaximum des sechsten angeregten Zustandes. Aus diesem Grund kann man an eine 6-Photonenanregung denken, was einer Aktivierungsenergie E_A von 16 Kcal/Mol für diese Reaktion entsprechen würde. Theoretische Betrachtungen von W.Fuß stehen mit der Annahme einer Laserspezifität im Einklang.

Viele der beschriebenen Effekte und Phänomene, die diese neue Methode des IR-Lasereinsatzes in der Chemie zeigt, bedürfen noch einer genaueren Untersuchung, z.B. durch Molekularstrahlexperimente, wie sie zur Zeit schon durchgeführt werden. Wenn auch, wie die beschriebenen Beispiele zeigen, der Einsatz von IR-Lasern in der Chemie vielversprechend ist, so muß dennoch, um diese Methode für den präparativen Chemiker wirklich interessant zu machen, eine Weiterentwicklung der Technologie angestrebt werden, da in den gezeigten Beispielen Aufwand und Ausbeuten noch in keinem günstigen Verhältnis stehen.

10 Allgemeine Arbeitsmethode

10.1 Reaktionszellen

Sofern nicht anders erwähnt, wurden die Gasgemische der Bestrahlung in 6 cm langen Glaszylindern mit einem Durchmesser von 2,5 cm ausgesetzt. Beide Enden der Zylinder waren mit Planschliffen versehen, auf die NaCl-Fenster mit käuflichem 2-Komponenten-Kleber befestigt wurden. An die Zellen waren Young-Ventile zum Füllen bzw. Evakuieren angeschmolzen. Gefüllt wurden die Zellen an einer fettfreien Hochvakuumapparatur.

Zur Anreicherung von Produkten diente eine nur aus Glas und Teflon gefertigte Umlaufapparatur, in deren Kreislauf die Reaktionszelle eingefügt war. Mit Hilfe eines externen Magnetrührers wurde ein Flügelrad angetrieben, das die Gasumwälzung besorgte. Ferner war eine Kühlfalle in die Apparatur eingebaut, die ein Ausfrieren der Produkte erlaubte.

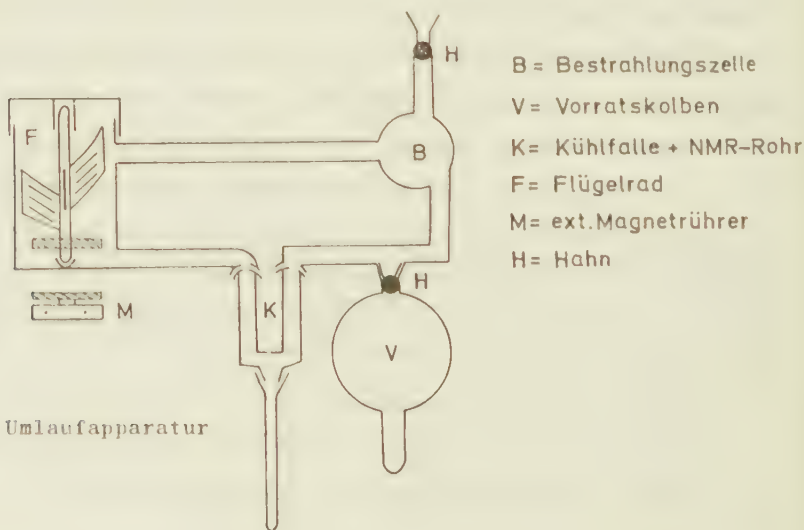


Abb. 54 Umlaufapparatur

10.2 Laser

Für sämtliche Reaktionen wurde ein CO_2 -Laser C 250 der Firma Molec-tron verwendet, der mit CO_2 , N_2 und He betrieben wird und auf einzelnen Linien eine Leistung bis zu 20 Watt bringt. Mit Hilfe eines Reflexionsgitters ließen sich die gewünschten Laserlinien selektieren. Der Laserstrahl hatte einen Durchmesser von ca. 5 mm.

10.3 Verbindungen

Alle Verbindungen wurden IR-rein eingesetzt. Käuflich standen die Chemikalien COCl_2 , BCl_3 , C_2Cl_4 , H_2S , BF_3 , BBr_3 , CO , C_2H_4 , O_2 , NO , N_2O , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , SCl_2 , OPCl_3 , PCl_3 , SF_6 , CH_3F , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zur Verfügung und wurden, sofern nötig, durch Umkondensieren gereinigt. BMe_3 wurde aus $(n\text{-BuO})_3\text{B}$ und $\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (166), B_2H_6 aus NaBH_4 und BF_3OEt_2 in Diglyme hergestellt (164). BMe_2Br und BMeBr_2 fielen bei der Umsetzung von SnMe_4 mit BBr_3 in stöchiometrischen Mengen an (165). Hochreines HCl bzw. HBr wurde durch Hydrolyse des entsprechenden Borhalogenids gewonnen. D_2S erhielt man aus ZnS und verd. D_2SO_4 . Aus CH_3MgBr und H_2O erhielt man sehr sauberes CH_4 .

10.4 Analysenmethoden

Die IR-Spektren wurden an einem Beckmann IR-11-Gerät aufgenommen. Zum Registrieren der Massenspektren diente ein Atlas CH-7-Gerät, hierbei wurde jeweils der Gaseinlaß benutzt. Die Messung erfolgte durch kontinuierliches Abziehen der jeweiligen Produkte, während laufend Spektren aufgezeichnet wurden.

NMR-Spektren wurden auf einem Varian HA-100 bzw. A-60 Gerät gemessen, sofern dies auf Grund einer Anreicherung der Reaktionsprodukte möglich war. Hierbei wurde um die geringen Mengen quantitativ zu erfassen, jeweils das NMR-Röhrchen mit dem entsprechenden Lösungsmittel gefüllt, über einen Hahn an die Bestrahlungszelle angeschlossen, so daß nach der Umsetzung das Bestrahlungsgefäß mit dem Lösungsmittel nur ausgespült werden mußte und anschließend das NMR-Rohr abgeschmolzen werden konnte.

Literatur

- 1) H.Staude, Photochemie, Hochschultaschenbuch Nr. 27.
- 2) W.Finkelburg, Einführung in die Atomphysik, S.393, Springer-Verlag (1962).
- 3) N.G.Basov und A.N.Oraevsky, A.V.Pankratov, Chemical and Biochemical Applications of Laser, Vol 1, 203(1974).
- 4) K.L.Kompa, Zeitschr.f.Naturforschg., 27,89(1972).
- 5) K.L.Kompa, Tunable Lasers and Applications, Springer-Verlag (1976).
- 6) V.S.Letokhov, Science, 180,451(1973).
- 7) V.S.Letokhov and A.A.Makarov, J.Photochem., 3,249(1974).
- 8) S.R.Leone, Chem.Edu., 53,13(1976).
- 9) R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov et al., JETR Lett.20,273(1974).
JETR.Lett.21,171(1975).
ZhETF.Pis.Red.22,96(1975).
- 10) J.L.Lymann, Appl.Phys.Lett., 27,87(1975).
- 11) J.L.Lymann und S.D.Rockwood, J.Appl.Phys. in print.
- 12) A.Yogev, R.N.I.Benmair, J.Amer.Chem.Soc., 97,4430(1975).
- 13) T.P.Cotter, in Vorbereitung, Privatmitteilung an Dr.Kompa.
- 14) C.E.Treanor, I.W.Rich, R.G.Rehm, J.Chem.Phys., 48,1798(1968).
- 15) R.V.Ambartzumian, N.V.Chekulin, V.S.Doljikov, V.S.Letokhov, E.A.Ryabov, Chem.Phys.Lett., 25,515(1974).
- 16) W.H.Flygare, Acc.Chem.Res., 1,121(1968).
- 17) N.G.Basov, E.P.Markin, A.N.Oraevskii and A.V.Pankratov, Sov.Phys.Dokl., 16,445(1971).
- 18) J.L.Lyman and R.J.Jensen, Chem.Phys.Lett., 13,421(1972).
- 19) E.R.Lory, S.H.Bauer and T.Manuccia, J.Phys.Chem., 79,545(1975).

- 20) M.I.Kurylo, W.Braun, A.Kaldor und S.M.Freund, J.Photochem.3, 71(1975).
- 21) K.K.Hui, D.I.Rosen, T.A.Cool, Chem.Phys.Lett., 32,141(1974).
- 22) R.I.Gordon and M.C.Liu, Chem.Phys.Lett., 22,262(1973).
- 23) M.I.Kurylo, W.Braun, A.Kaldor, Chem.Phys.Lett., 27,249(1974).
- 24) T.J.Odiorne, P.R.Brooks, J.V.V.Kasper, J.Chem.Phys., 55,1980 (1971).
- 25) A.Kaldor, W.Braun, M.J.Kurylo, J.Chem.Phys., 61,2496(1974).
- 26) I.C.Polanyi, Accts.Chem.Res. (1972).
- 27) K.I.Schmatjko und I.Wolfrum, Ber.d.Bunsenges. 77,248(1973).
- 28) K.I.Schmatjko und I.Wolfrum, Ber.d.Bunsenges. 79,696(1975).
- 29) E.Quel, Y.und M.de Hemptinne, Bull.Class.Sci.Acad.Roy.Bel., 5, 54,818(1968).
- 30) C.Cohen, C.Bordé, L.Henry, C.R.Acad.Sc.B,265,267 (1967)..
- 31) C.Bordé, A.Henry, L.Henry, C.R.Acad.Sc.B,263,619 (1966).
- 32) H.Brunet, F.Voignier, C.R.Acad.Sc.C,266,1206 (1968).
- 33) N.V.Karlov, Y.N.Petrov, A.M.Prokhorov und O.M.Stel'makh, JETR.Lett., 11,135(1970).
- 34) N.V.Karlov, N.A.Karpov, Y.N.Petrov, A.M.Prokhorov und O.M.Stel'makh, JETR.Lett., 14,140(1971).
- 35) N.V.Karlov, G.P.Kuzmin, A.M.Mikheev, V.N.Panfilov, A.K.Petrov, R.P.Petrov und V.N.Sidelinkov, Fiz.Inst.Acad.Nauk.SSSR Short Reports on Physics, (1973) Nr.5.
- 36) R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov, E.V.Ryabov und N.V.Chekalin, JETR.Lett., 20,597(1974).
- 37) N.V.Karlov, Appl.Opt., 13,301(1974).
- 38) V.N.Bourimov, V.S.Letokhov und E.A.Ryabov, J.Photochem., 5 49(1976).

- 39) R.V.Ambartzumian, N.V.Chekalin, V.S.Letokhov und E.A.Ryabov, Chem.Phys.Lett., 36,301(1975).
- 40) N.G.Basov, E.P.Markin, A.N.Oraevskii, A.V.Pankratov und A.N.Skachkov, JETR.Lett., 14,165(1971).
- 41) F.H.Batzold, C.H.Robinson, J.Amer.Chem.Soc., 30,2578(1975).
- 42) A.Yogev, R.Loewenstein und D.Amar, J.Amer.Chem.Soc., 25,1091(1972).
- 43) A.Yogev, R.Loewenstein-Benmair, J.Amer.Chem.Soc., 25,8487(1973).
- 44) C.B.Moore, Acc.Chem.Res., 6,323(1973).
- 45) R.V.Ambartzumian und V.S.Letokhov, Appl.Opt., 11,354(1972).
- 46) V.M.Akulin, S.S.Alimpiev, N.V.Karlov, N.A.Karpov, Y.N.Petrov, A.M.Prokhorov und L.A.Shelepin, JETR.Lett., 22,45(1975).
- 47) R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov, G.N.Makarov und A.A.Puretskii, JETR.Lett., 17,63(1973).
- 48) A.N.Oraevskii, A.V.Pankratov, Laserspektroskopie, Springer-Verlag (1974).
- 49) R.V.Ambartzumian, Y.A.Gorokhov, V.S.Letokhov, G.N.Makarov, JETR.Lett., 21,171(1975).
- 50) J.L.Lyman, R.J.Jensen, J.Rink, C.P.Robinson und S.D.Rockwood, Appl.Phys.Lett., 27,87(1975).
- 51) K.L.Kompa, F.Brunner, T.P.Cotter, W.Fuß, D.Proch, W.E.Schmid, H.Stafast, in Vorbereitung.
- 52) N.G.Basov, E.M.Belenov, L.K.Gavrilina, V.A.Isakov, E.P.Markin, A.N.Oraevskii, V.I.Romanenko und N.B.Ferapontov, JETR.Lett., 20, 277(1974).
- 53) E.S.Yeung und C.B.Moore, Appl.Phys.Lett., 21,109(1972).
- 54) S.M.Freund und J.J.Ritter, Chem.Phys.Lett., 32,255(1975).
- 55) M.Lamotte, H.J.Dewey, R.A.Keller und J.J.Ritter, Chem.Phys.Lett., 30,165(1975).

- 56) S.W.Mayer, M.A.Kwok, R.W.F.Gross und D.J.Spencer, Appl.Phys. Lett., 17,516(1970).
- 57) D.D.-S.Liu, S.Datta, R.N.Zare, J.Amer.Chem.Soc.97,2557(1975).
- 58) W.M.Shaub und S.H.Bauer, Int.J.Chem.Kin., 7,509(1975).
- 59) H.R.Bachmann, H.Nöth, R.Rinck und K.L.Kompa, Chem.Phys.Lett., 33,261(1975).
- 60) E.Wiberg, zitiert bei J.Goubeau, Fiat Review German Sci., 1939-1946, Inorg.Chem.Part.I, 3,215(1948).
P.Buchheit, Dissertation, Universität München (1942).
- 61) W.Schabacher und J.Goubeau, Z.Anorg.Allg.Chem., 294,183(1958).
- 62) H.R.Bachmann, H.Nöth, R.Rinck und K.L.Kompa, J.Phys.Chem., i.Druck.
- 63) H.R.Bachmann, H.Nöth, R.Rinck und K.L.Kompa, Chem.Phys.Lett., im Druck.
- 64) D.R.Martin und I.D.Faust, J.Phys.Colloid Chem., 53,1255(1949).
- 65) K.O.Christl, Inorg.Chem., 6,1707(1967).
- 66) I.N.Haimsohn, L.A.Smalheiser und B.I.Luberoff, U.S.Pat., 3126256 (1964), C.A. 60,15477a (1964).
- 67) D.R.Stern und W.W.Walker, U.S.Pat , 3207581 (1965), C.A. 63, 14423h (1965).
- 68) A.J.Leffler, U.S.Pat., 2931710 (1960), C.A. 54,14603 (1960).
- 69) I.M.Hesselgesser, U.S.Pat., 2934167 (1960) C.A. 54,15869a(1960).
- 70) M.J.Molera und E.Ariza, Anal.Real Soc. Espan.Fis.y.Chim. Ser.B., 6,389(1958).
- 71) R.Krynitzky und H.W.Carhart, J.Amer.Chem.Soc.71,816(1948).
- 72) M.Schmeisser, H.Schröter, H.Schilder, J.Masonne und F.Roßkopf, Chem.Ber., 95,1648(1962).
- 73) A.B.Burg und R.I.Wagner, J.Amer.Chem.Soc.76,3307(1954).
- 74) I.D.Cotton und T.C.Waddington, J.Chem.Soc., 789(1966).

- 75) I.Tamaka und A.Risch, *J.Org.Chem.*, 35,1015(1970).
- 76) G.Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, III, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*; D.van Nostrand Corp., New York, 1967.
- 77) L.H.Long, *Progr.Inorg.Chem.*, 15,1(1971).
- 78) P.C.Keller, *Chem.Comm.*, 209(1969).
- 79) P.C.Keller, *Inorg.Chem.*, 8,2457(1969).
- 80) I.Bouix und R.Hillel, *Canad.J.Chem.*, 51,292(1973).
- 81) M.Fonassier, M.T.Forel, J.Bouix und R.Hillel, *J.Chim.Phys.* France 70,1518(1973).
- 82) O.B.De Mandriola und J.F.Westerkamp, *Spectrochim.Acta* 20,1633 (1964).
- 83) E.Gobbett und J.W.Linnett, *J.Chem.Soc.* 2893(1962).
- 84) F.P.Price, *J.Amer.Chem.Soc.*72,5361(1950).
- 85) A.T.Wathey und R.N.Pease, *J.Amer.Chem.Soc.*76,1997(1954).
- 86) W.Roth und W.H.Bauer, *J.Phys.Chem.*, 60,639(1956).
- 87) R.F.Porter und F.A.Grimm, *Advanc.Chem.Ser.*, 72,94(1968).
- 88) L.Barton, F.A.Grimm und R.F.Porter, *Inorg.Chem.*, 5,2076(1966).
- 89) F.A.Grimm, L.Barton und R.F.Porter, *Inorg.Chem.*, 7,1309(1968).
- 90) F.A.Grimm, und R.F.Porter, *Inorg.Chem.*, 8,731(1969).
- 91) A.B.Burg und H.L.Schlesinger, *J.Amer.Chem.Soc.*59,780(1937).
- 92) M.W.Rathke und H.C.Brown, *J.Amer.Chem.Soc.*, 88,2606(1966).
- 93) W.H.Knoth, I.C.Sauer, I.H.Balthis, H.C.Miller und E.L.Muett-
erties, *J.Amer.Chem.Soc.*, 89,4882(1967).
- 94) G.W.Bethke und M.K.Wilson, 26,1118(1957).
- 95) L.V.Me.Carty, G.C.Smith und R.S.McDonald, *Analyt.Chem.*, 26,
1027(1954).
- 96) W.E.Keller und H.L.Johnston, *J.Chem.Phys.*, 20,1749(1952).

- 97) H.R.Bachmann, F.Bachmann, K.L.Kompa, H.Nöth und R.Rinck,
Chem.Ber., 10,3331(1976).
- 98) J.Cueilleron und J.Bouix, Bull.Soc.Chim.France, 8,2945(1967).
- 99) J.Bouix und J.Cueilleron, Bull.Soc.Chim.France, 8,3158(1968).
- 100) D.F.Gaines, J.Amer.Chem.Soc., 88,4528(1960).
- 101) T.Onak und G.B.Dunks, Inorg.Chem., 3,1060(1964).
- 102) I.Stuchlik, S.Hermanek, I.Pleseck und B.Stibr, Coll.Czech.
Chem.Comm., 35,339(1970).
- 103) T.Onak, G.B.Dunks, I.W.Searcy und I.Spielman, Inorg.Chem., 6,
1465(1967).
- 104) A.B.Burg, J.Amer.Chem.Soc., 90,1409(1968).
- 105) Untersuchungen von F.Bachmann.
- 106) L.Lynds, J.Chem.Phys., 42,1124(1965).
- 107) C.D.Bass, L.Lynds, T.Wolfram und R.E.De Wames, J.Chem.Phys., 40,
3611(1964).
- 108) J.Goubeau und H.Keller, Z.Anorg.Allg.Chem., 267,1(1951).
- 109) C.H.Bamford und D.M.Newitt, J.Chem.Soc., 695(1946).
- 110) M.P.Brown, A.K.Holliday und J.M.Way, Chem.Comm., 850(1972).
- 111) M.E.D.Hillmann, J.Amer.Chem.Soc., 84,4715(1962).
- 112) H.C.Brown, Accts.Chem.Res., 2,65(1969).
- 113) T.Taeger, Dissertation in Vorbereitung, Universität München.
- 114) P.Gross, C.Hayman und D.L.Levi, Intern.Symp.Fluorine,Chem.
Birmingham (1959).
- 115) I.R.Case und F.Nyman, Nature 193,473(1962).
- 116) H.Brunet, C.R.Acad.Sc.Ser.B., 1721(1967).
- 117) J.L.Lyman und R.J.Jensen, J.Phys.Chem., 77,883(1973).
- 118) L.P.Lindemann und M.K.Wilson, J.Chem.Phys., 24,242(1956).
- 119) R.H.Pierson, A.N.Fletcher und E.St.Clair Gantz, Analyt.Chem.
28,1218(1956).

- 120) C.J.Pouchert, The Aldrich Library of IR-Spectra, Aldrich Chemical Company (1970).
- 121) A.B.Burg und M.K.Ross, J.Amer.Chem.Soc., 65,1637(1943).
- 122) F.Kaufmann und I.R.Kelso, J.Chem.Phys., 23,1702(1955).
- 123) H.Wise und M.F.French, J.Chem.Phys., 20,1724(1952).
- 124) K.Jellinek, Z.Anorg.Allg.Chem., 49,229(1906).
- 125) A.Lange, Z.Anorg.Allg.Chem., 15,729(1902).
- 126) J.Briner und A.Wroczynski, J.Chem.Phys., 9,129(1911).
- 127) R.M.Lewis und C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Chem.Soc.Ser.A, 168, 441(1938).
- 128) G.Schmid und N.Keller, Naturwiss., 37,42(1952).
- 129) E.Cremer und E.Marschall, Mh.Chem., 82,840(1951).
- 130) A.Amphlett, Trans.Farad.Soc., 50,273(1950).
- 131) L.Riekert und M.Staib, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 67,970(1963).
- 132) F.Kaufmann, N.J.Gerri und D.A.Pascale, J.Chem.Phys., 24,32(1956).
- 133) P.V.Gutmann und M.Baaz, Mh.Chem., 90,239,241(1959).
- 134) W.C.Schumb und C.H.Hamblin, J.Amer.Chem.Soc., 57,265(1935).
- 135) K.Henmann und P.Köchlin, Chem.Ber., 10,1628(1883).
- 136) Z.G.Szabo und T.Berces, Z.Phys.Chem., 12,168(1957).
- 137) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie. Bd.15, S.200, Verl. Chemie Weinheim (1954).
- 138) H.R.Bachmann, H.Nöth, R.Rinck und K.L.Kompa, Chem.Phys.Lett. 29,627(1974).
- 139) H.R.Bachmann, Privatmitteilung.
- 140) C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc.A 114,84(1927).
- 141) D.M.Newitt und M.A.Vernon, ibid.A 135, 307(1932).
- 142) O.K.Rice und D.V.Sickmann, J.Amer.Chem.Soc., 56,1444(1934).
- 143) E.W.R.Stacie, J.Phys.Chem., 36,1565(1932).

- 144) E.W.R.Stacie, J.Phys.Chem., 1,314(1933).
- 145) L.S.Kassel, J.Amer.Chem.Soc., 54,3643(1932).
- 146) C.J.M.Fletcher und G.K.Rollefson, J.Amer.Chem.Soc., 58,2129(1936).
- 147) R.Davond und C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc.A 171,41(1939).
- 148) F.O.Rice und K.F.Herzfeld, J.Amer.Chem.Soc., 56,284(1934).
- 149) L.A.K.Staveley und C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc.A 154,335(1936).
- 150) L.A.K.Staveley und C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc.A 159,192(1937).
- 151) E.W.R.Stacie und E.Salomon, J.Chem.Phys., 2,503(1934).
- 152) E.W.R.Stacie, W.H.Hatcher und S.Rosenberg, J.Chem.Phys., 4,
220(1936).
- 153) G.R.Freemann, C.J.Dauby und C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc.A 245,
28(1958).
- 154) C.J.Dauby, G.R.Freemann und C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc.A 245,
40(1958).
- 155) G.R.Freemann und C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc., A 245,49(1958).
- 156) G.R.Freemann, C.J.Dauby und C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc.,
A 245,68(1958).
- 157) G.R.Freemann und C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc., A 245,75(1958).
- 158) A.Rollet und H.Maurer Stroh, Chem.Ber., 73,741(1940).
- 159) J.F.Bott und T.A.Jakobs, J.Chem.Phys., 50,3850(1969).
- 160) E.Weitz und G.W.Glynn, J.Chem.Phys., 58,2781(1973).
- 161) W.J.Lehmann, C.O.Wilson,Jr. und I.Shapiro, J.Chem.Phys.28,
777(1958).
- 162) H.J.Becher, Z.Anorg.und Allg.Chem. 271,243(1953).
- 163) F.Bachmann, H.Nöth, R.Rinck, W.Fuß und K.L.Kompa, in Vorbereitung.
- 164) J.L.Boone und P.Garrett, Inorg.Synth., 10,83(1966).
- 165) H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.organometal.Chem. 11,399(1968).
- 166) R.Köster, P.Binger und W.Dahlhoff, Synth.Inorg. and Metalorg.
Chem. 3,359(1973).

- 167) E.Pace, Atti Lincei 10, 193(1929).
- 168) E.L.Muetterties, U.S.Pat.2, 900,414, C.A. 54,1425c(1960).
- 169) A.M.Clover, Chem.Zbl. 78,1793(1907).
- 170) R.V.Wheeler und W.L.Wood, Chem.Soc. 1824(1930)
- 171) F.Almasy und Th.Wagner-Jauregg, Naturwiss.19,270(1931).
- 172) F.Hanousek, B.Stibr, S.Hermanek, J.Pleseck, A.Vitek und
F.Harnda Coll.Czech.Chem.Comm. 37,3001(1972).
- 173) M.Hillmann und D.J.Mangold, Inorg.Chem. 9,1356(1965).
- 174) S.S.Penner und D.Weber, J.Chem.Phys., 19,807(1951).
- 175) H.Vahrenkamp, Dissertation Universität München 1967.
- 176) G.R.Finlay, J.Chem.Educat. 24,149(1947).
- 177) A.B.Burg, M.K.Ross, J.Amer.Chem.Soc. 65,1637(1943).
- 178) J.E.Coates und A.Finney, J.Chem.Soc. 105,2444(1914).
- 179) N.A.J.Luff, Arbeitsatlas der IR-Spektroskopie, Verlag Chemie
(1972).
- 180) J.H.Taylor, W.S.Benedict und J.Strong, J.Chem.Phys., 20,1884(1952).

Lebenslauf

Am 10.3.1948 wurde ich als Sohn des Rechtsanwaltes Peter Rinck und seiner Ehefrau, der Dipl.-Physikerin Hanni Rinck, geb. Losen in München geboren.

Von 1954-1958 besuchte ich die Volksschule in München. 1958 trat ich in das humanistische Maximilians-Gymnasium in München ein und legte dort 1967 die Reifeprüfung ab. Von Okt. 1967 bis März 1969 leistete ich meinen Wehrdienst.

Im S.S. 1969 begann ich das Studium der Chemie in München. 1971 legte ich die Vordiplomprüfung ab. 1973 unterzog ich mich der mündlichen Diplomchemikerhauptprüfung. Im Okt. 1973 begann ich meine Diplomarbeit unter Leitung von Herrn Prof.Dr.H.Nöth. Im Juni 1974 erhielt ich das Diplom in Chemie. Seit Juni 1974 bin ich mit meiner Doktorarbeit unter gleicher Leitung befaßt. Zur selben Zeit erhielt ich eine Stelle als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle. Seit August 1976 bin ich mit meiner Frau Karin verheiratet.

